



ТАРТУСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

ТОМ XVI
ВЫП. 2(58)
Сентябрь 1979

ТАРТУ

ТАРТУСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

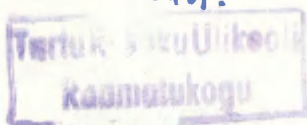
ТОМ XVI

ВЫП. 2(58)

Сентябрь 1979

ТАРТУ

Редакционная коллегия:
В.Пальм (отв. редактор)
Ю.Халдна
И.Кошпель



РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ.
Том XV. Выпуск 2(58). Сентябрь 1979. На русском
языке. Тартуский государственный университет, ЭССР,
г. Тарту, ул. Юликооли, 18. Ответственный редак-
тор В. Пальм. Сдано в печать 01/10 1979. Бумага
печатная 30x42 1/4. Печ. листов 8,75(условных
8,14). Учетно-издат. листов 7,23. Тираж 400.МВ
07331. Типография ТТУ, ЭССР, г. Тарту, ул. Дял-
сона, 14. Зак. № 1338. Цена 1 руб. 10 коп.

ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ

1. Статья должна быть написана с краткостью, совместимой с ясностью изложения, окончательно отредактирована и оформлена. Статья является оригиналом для печати.
2. Текст должен быть напечатан на белой бумаге стандартного формата через 1,5 интервала с одной стороны листа и занимать вместе с рисунками и таблицами площадь в пределах 15,5 см по горизонтали и 23,5 см по вертикали. Статья должна быть напечатана на машинке с тщательно очищенным шрифтом, печать должна быть четкой и контрастной, но не слишком жирной.
3. Для каждого рисунка необходимо оставить место среди текста над соответствующей подписью. Рисунки следует приложить четко выполненными на миллиметровой бумаге в масштабе 2:1 по отношению к оставленному в тексте месту. Рисунки пронумеровать.
4. Каждая работа должна сопровождаться направлением учреждения, в котором она выполнена, двумя рецензиями, актом экспертизы и авторской справкой по стандартной форме.
5. Сборник издается на двух языках - русском и английском; необходим, поэтому, идентичный русскому текст статьи на английском языке.
6. В английском варианте статьи:
 - а) в цифрах вместо запятой следует ставить точку (например, 10.5 вместо 10,5);
 - б) в заголовке статьи, а также в списке литературы, перед последней фамилией ставится "and ", если число авторов больше двух, то перед "and " ставится запятая, все слова в заголовках (например, таблиц) пишутся с большой буквы;
 - в) следует придерживаться американской транскрипции слов, допускающих разнонаписание (например, "ionization", а не "ionisation", "center ", а не "centre ", "behavior" а не "behaviour " и т.д.).

7. Ссылки на литературные источники даются в соответствии с правилами "Chemical Abstracts".
8. При ссылках в английском варианте статьи на выпуски настоящего сборника, вышедшие до 1975 года, название сборника следует писать в виде "Reaktivnost' organicheskogo soedineniya", после 1975 года - "Organic Reactivity".
9. Авторы, испытывающие затруднения при переводе на английский язык, могут обратиться за помощью в редакцию.

СОДЕРЖАНИЕ

Р.В. В и з г е р т, С.Г. Ш е й к о, Дейтериевый изотопный эффект в реакциях активированных производных бензолсульфокислоты с бутиламином в бензоле.....	I47
С.Г. Ш е й к о, В.С. М и т ч е н к о, Влияние природы уходящей группы в реакции алкилирования бутиламина производными 2,4-бис(трифторметансульфонил)бензолсульфокислоты в бензоле.....	I52
Р.Г. М а к и т р а, Я.Н. П и р и г, Влияние свойств органических веществ на теплоты их смешения с анилином и ацетоном.....	I59
О. А д о м е н е н е, Г. Д е н и с, Изучение кинетики и механизма реакций элиминирования α - и β -замещенных β -пиперидинопропионитрилов.....	I65
Б.И. И с т о м и н, Влияние строения на pK_R арилметанолов и уравнение полилинейности.....	I76
Б.И. И с т о м и н, Б.Н. Б а ж е н о в, Г.Д. Е л и с е е в а, Сравнительное изучение реакций нуклеофильного замещения при фосфорильной и карбонильной группах. 5. Совместное влияние эффектов строения и среды на щелочной гидролиз этилбензоатов.....	I87
Б.И. И с т о м и н, Б.Н. Б а ж е н о в, Г.Д. Е л и с е е в а, Б.Л. Ф и н к е л ь ш т е й н, Сравнительное изучение реакций нуклеофильного замещения при фосфорильной и карбонильной группах. 6. Особенности совместного влияния эффектов строения и среды на щелочной гидролиз фенилацетатов в водно-органических смесях.....	I97
Б.И. И с т о м и н, Б.Л. Ф и н к е л ь ш т е й н, Г.Д. Е л и с е е в а, Сравнительное изучение реакций нуклеофильного замещения при фосфорильной и карбонильной группах. 7. Аддитивное влияние заместителей в кислотной и спиртовой частях на щелочной гидролиз эфиров карбоновых кислот.....	2I2

А.Ф. Васильев, Н.М. Лозникова, Кинетика метанолиза диметилхлортиофосфата.....	222
И.С. Бердинский, Г.С. Посягин, Г.Г. Белоусов, Замещенные гидразиды оксикарбоновых кислот. СVII. Кинетика ацетилирования арилгидразидов диоутилгликолевой кислоты уксусным ангидридом.	243
В.М. Нуммерт, М.В. Пийрсалу, Изучение кинетики гидролиза бензоатов. XIII. Щелочной гидролиз $N(CH_3)_3^+$ замещенных алкилбензоатов в присутствии добавок $NaClO_4$ и $NaCl$	250
Р.Г. Макитра, Я.Н. Цириг, Д.И. Фильц, Влияние свойств растворителей на коэффициенты распределения. У. Извлечение уксусной и пропионовой кислот из водной среды органическими растворителями.....	261
Н.С. Цветков, В.Я. Жуковский, Р.Г. Макитра, Я.Н. Цириг, Влияние растворителей на скорость распада перекисных соединений.....	274

ДЕЙТЕРИЕВЫЙ ИЗОТОПНЫЙ ЭФФЕКТ В РЕАКЦИЯХ АКТИВИРОВАННЫХ
ПРОИЗВОДНЫХ БЕНЗОЛСУЛЬФОКИСЛОТЫ С БУТИЛАМИНОМ В БЕНЗОЛЕ.

Р.В.Виэгерт, С.Г.Шейко

Донецкий политехнический институт

Поступило 28 февраля 1979г.

Проведено изучение кинетического изотопного эффекта в реакциях активированных производных бензола $(CF_3SO_2)_2C_6H_3X$ при $X=SO_2NHC_6H_5$, SO_2Cl , SO_2F , Cl с бутиламином при замене атомов водорода на дейтерий. Обсуждается механизм распада промежуточного продукта цвиттер-ионного типа в некаталитической и каталитической реакции.

В работе [I] было показано, что реакции производных бензолсульфокислоты, активированных двумя трифторметан-сульфонильными группами, подвержены общесновному катализу второй молекулой амина. На этом основании мы предположили, что стадией, определяющей скорость реакции, является распад промежуточного продукта, который может осуществляться как по некаталитическому, так и по каталитическому пути. С целью выяснения механизма распада мы исследовали изотопный эффект при замене атомов водорода в аминогруппе бутиламина на дейтерий в реакциях с участием $(CF_3SO_2)_2C_6H_3X$ при $X = SO_2NHC_6H_5$ (I), SO_2Cl (II), SO_2F (III), Cl (IV).

Измерение кинетики реакции арилирования N,N -дидейтеробутиламина показало, что как и в случае бутиламина, реакция соединения (IV) является некаталитической, а реакции соединений (I-III) осложняются катализом второй молекулой амина. Наблюдаемые константы скорости линейно зависят от концентрации N,N -дидейтеробутиламина (рис.1а,б).

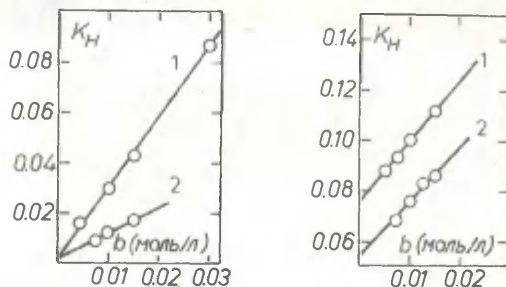


Рис. I. Зависимость наблюдаемых констант от концентрации
бутиламина (I) и N,N -дидейтеробутиламина (2)
в реакциях: а) с соединением (I)
б) с соединением (III).

Эта зависимость может быть выражена уравнением

$$K_H = k_0 + k_b b$$

где k_H - наблюдаемая константа скорости, k_0 (л.моль⁻¹.сек⁻¹) и k_b (л².моль⁻².сек⁻¹) - соответственно некаталитическая и каталитическая константы скорости, b (моль/л) - концентрация бутиламина и N,N -дидейтеробутиламина.

В табл. представлены k_0 и k_b для реакций соединений (I-IV) с бутилином и его дейтероаналогом в бензоле, а также отношения k^H/k^D , которые являются количественной мерой изотопного эффекта. Из табл. видно, что для реакции соединения (I) с бутилином отношение k_0^H/k_0^D меньше единицы, т.е. в некаталитической реакции первичный изотопный эффект отсутствует. Небольшое ускорение реакции можно объяснить увеличением основности бутиламина из-за большей электронодонорности атомов дейтерия по сравнению с атомами водорода [2].

Для каталитической реакции отношение k_b^H/k_b^D , равное 2.94, говорит о наличии первичного изотопного эффекта, проявляющегося в результате отрыва и переноса протона в стадии, лимитирующей скорость реакции. Это согласуется с найденным нами для данной реакции общесловным механизмом катализа различными органическими основаниями.

Таблица

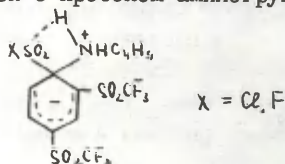
Значения констант скорости и величины изотопных эффектов реакций активированных производных бензола $(CF_3SO_2)_2C_6H_3X$ с бутиламином и его N,N -дидейтероаналогом в бензоле.

X	$k_0^H \cdot 10^2$	k_0^D	$k_0^H \cdot 10^2$	k_0^D	k_0^H/k_0^D	k_0^H/k_0^D
50°C						
$SO_2NHC_6H_5$	*0.228±	*2.77±	0.253	0.942	0.91	2.94
	0.022	0.01	0.054	0.001		
40°C						
SO_2CI	**13.88±	**6.99±	12.49	2.35	1.11	2.97
	0.29	0.27	0.27	0.44		
40°C						
SO_2F	**7.51±	*2.41	5.47	2.20	1.37	1.09
	0.21	0.21	0.28	0.24		
40°C						
CI	**6.22±		6.43		0.97	
	0.13		0.15			

* Определено в работе [1]

** Определено в работе [3]

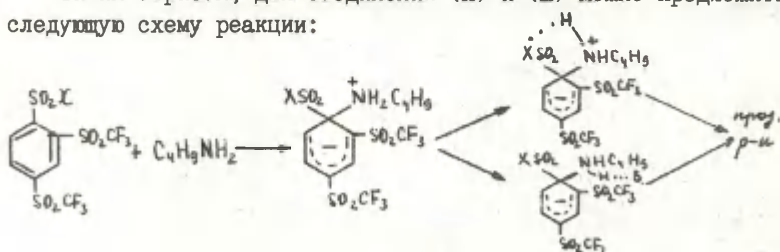
В реакциях соединений (II) и (III) с бутиламином первичный изотопный эффект наблюдался как в каталитической, так и в некаталитической реакциях. Отношение k_0^H/k_0^D для соединений (II) и (III) соответственно равно 1.11 и 1.37. Если отрыв протона и уходящей группы происходят в лимитирующей стадии, то для некаталитического распада промежуточного продукта можно принять четырехчленное циклическое переходное состояние, в котором отрыву уходящей группы способствует образование водородной связи с протоном аминогруппы [ср. 4]



Содействие отрыву уходящих групп SO_2Cl и SO_2F - протоном аминогруппы выравнивает соотношение k_6/k_0 , которое в случае соединения (II) равно 50.36, соединения (III) - 32.1, для соединения же (I), где нет переноса протона в некаталитической реакции, это соотношение равно 1214.9.

Для каталитических реакций соединений (II) и (III) величины k_6^H/k_6^D соответственно равны 2.97 и 1.09. Они указывают на отщепление протона в лимитирующей стадии реакции.

Таким образом, для соединений (II) и (III) можно предложить следующую схему реакции:



В реакции соединения (I) с бутиламином стадией, определяющей скорость, является присоединение нуклеофила, откуда понятно, почему мы не наблюдали первичный изотопный эффект.

Экспериментальная часть.

N, N-дидейтеробутиламин получали, взбалтывая три раза бензольный раствор бутиламина с тяжелой водой, содержащей 99.8 % дейтерия, каждый раз меняя дейтерированную воду. Полученный бензольный раствор дейтерированного бутиламина высушивали над прокаленным сульфатом натрия в течение 1 часа. Содержание дейтерия в аминогруппе бутиламина определяли по ИК-спектрам. (рис. 2).

Как видно из рис. в дейтерированном амине полностью отсутствует NH_2 - группа и только в небольшом количестве имеется NHD - группа. Для последней максимум колебания связи $\text{N}-\text{H}$ находится при 3355 см^{-1} , что согласуется с положением [3], по которому связи $\text{N}-\text{H}$ в группе NHD должны находиться между симметричными и асимметричными валентными колебаниями NH_2 -группы.

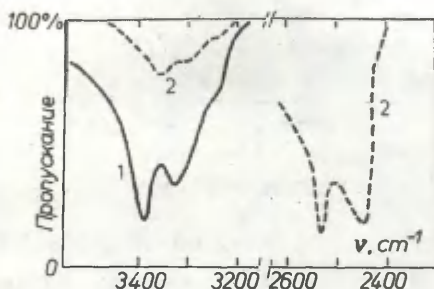


Рис.2. ИК-спектры: 1-бутиламин (0.15М) 2- N,N-дидейтеро-бутиламин (0.2М). Толщина кюветы - 0.05 см.

Расчет показал (при допущении, что кажущийся молярный коэффициент экстинкции максимума поглощения связи N-H в группе ННД равен полусумме соответствующих коэффициентов симметричных и асимметричных колебаний NH_2 -группы), что в дейтерированном препарате было 86.6 % дидейтерированного и 13.4 % амина, содержащего ННД-группу (т.е. дейтерий в аминогруппе составлял 94.3 %). Растворы для кинетических измерений готовили, разбавляя полученный раствор N,N -дидейтеробутиламина дополнительной порцией бензола. С целью замены следов H_2O в растворителе бензол предварительно обрабатывали тяжелой водой.

Кинетические измерения и расчет констант скоростей проводили так же, как и в работе [1].

Л и т е р а т у р а

1. Р.В. Визгер, С.Г. Шейко, ЖОрХ, в печати.
2. Л. Меландер, Изотопные эффекты в скоростях реакций, М., "Мир", 1966, стр. 98.
3. Р.В. Визгер, С.Г. Шейко, Реакц. способн. орг. соед., в печати.
4. Л.М. Литвиненко, Г.Д. Тицкий, А.Е. Шумейко, ДАН АН УССР, сер. Б, № 9, 804 (1976).

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ УХОДЯЩЕЙ ГРУППЫ В РЕАКЦИИ АРИЛИРОВАНИЯ БУТИЛАМИНА ПРОИЗВОДНЫМИ 2,4-БИС(ТРИФТОРМЕТАНСУЛЬФОНИЛ)-БЕНЗОЛСУЛЬФОКИСЛОТЫ В БЕНЗОЛЕ.

С.Г. Шейко, Е.С. Митченко

Донецкий политехнический институт,

Институт физико-органической химии и углехимии АН УССР

Поступило 28 февраля 1979г.

С целью выяснения влияния природы уходящих групп на реакцию арилирования бутиламина производными 2,4-бис(трифторметансульфонил)бензол - сульфокислоты изучена кинетика реакций $(CF_3SO_2)_2C_6H_3X$ ($X=SO_2NHC_6H_5$, SO_2F , SO_2Cl , Cl) с бутиламином в бензоле, $40^\circ C$. Обсуждается влияние уходящих групп на некаталитическую и катализируемую бутиламином реакции.

В работе [1] было показано, что бимолекулярная реакция арилирования бутиламина 2,4-бис(трифторметансульфонил)-бензолсульфонанилидом (I) осложняется наличием катализа второй молекулой амина. В настоящей работе для выяснения влияния уходящей группы изучена кинетика реакций соединений $(CF_3SO_2)_2C_6H_3X$ при $X=SO_2F$ (II), SO_2Cl (III), Cl (IV) с бутиламином в бензоле при $40^\circ C$.

Наблюдаемые константы скорости для реакций с участием соединений (II) и (III) находятся в линейной зависимости от концентрации бутиламина (см. пример на рис.1). Эта зависимость может быть выражена уравнением

$$k_n = k_0 + k_c b$$

где k_n (моль⁻¹сек⁻¹) - наблюдаемая константа скорости, k_0 (моль⁻¹сек⁻¹) и k_c (л²моль⁻²сек⁻¹) - константы скорости соответственно некаталитической и катализируемой второй

молекулой амина реакций, b (моль/л) – концентрация бутиламина. Вычисленные по методу наименьших квадратов величины k_0 и k_b представлены в табл. 1.

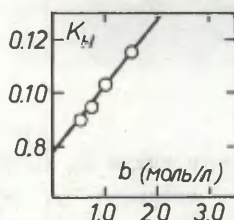


Рис. 1. Зависимость наблюдаемых констант k_b от концентрации бутиламина в реакции с 2,4-бис(трифторметансульфонил)бензолсульфотрихлоридом.

Таблица I

Влияние природы уходящей группы на некаталитическую (k_0) и каталитическую (k_b) константы скорости реакций $(CF_3SO_2)_2C_6H_3X$ с бутиламином в бензоле ($40^\circ C$).

X	$k_0 \cdot 10^2$ (лмоль ⁻¹ сек ⁻¹)	k_b (л ² моль ⁻² сек ⁻¹)
SO ₂ NHC ₆ H ₅	* 0.228 ± 0.022	* 2.77 ± 0.01
SO ₂ F	7.51 ± 0.21	2.41 ± 0.21
SO ₂ Cl	13.88 ± 0.29	6.99 ± 0.27
Cl	6.22 ± 0.13	

* Определено в работе [1] при $50^\circ C$.

Для реакций с участием соединения (IV) наблюдаемая константа скорости II порядка не зависит от концентрации бутиламина, что иллюстрирует табл. 2.

Общий ход реакций изученного типа можно представить схемой

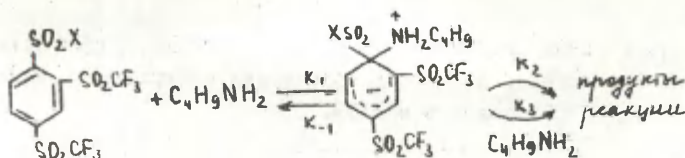


Таблица 2

Влияние концентрации бутиламина на константу скорости арилирования бутиламина 2,4-бис(трифторметансульфонил)хлорбензолом в бензоле (50°C)

b (моль л ⁻¹)	k_{II} (л моль ⁻¹ сек ⁻¹)
0.005	0.111 ± 0.005
0.010	0.112 ± 0.002
0.015	0.115 ± 0.001

Применение принципа стационарности к этой стадийной схеме дает следующее уравнение, описывающее скорость реакций подобного типа

$$v = \frac{k_1 k_2 [ArX][B] + k_1 k_3 [ArX][B]^2}{k_{-1} + k_2 + k_3 [B]} \quad (I)$$

В этом уравнении можно допустить, что

1) $k_2 + k_3 [B] \gg k_{-1}$. Если это так, то в уравнении (I) можно пренебречь k_{-1} и тогда получается выражение $v = k [ArX][B]$. Это означает, что кинетику определяет образование промежуточного продукта.

2) $k_2 + k_3 [B] \ll k_{-1}$. В этом случае из уравнения (I) вытекает уравнение (2)

$$v = k [ArX][B] + k' [ArX][B]^2 \quad (2)$$

Член третьего порядка отражает тот факт, что распад промежуточного продукта определяет скорость реакции.

Наличие катализа, а значит выполнение случая 2 мы наблюдали для уходящих групп SO_2Cl , SO_2F , $\text{SO}_2\text{NHC}_6\text{H}_5$.

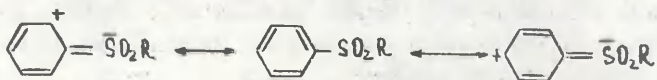
Случай I реализуется для уходящей группы Cl .

Обращение стадии, лимитирующей скорость реакции, в случае производных 2,4-бис(трифторметансульфонил)бензола при переходе от $\text{X}=\text{Cl}$ (образование промежуточного продукта) к $\text{X}=\text{SO}_2\text{Cl}$, SO_2F , $\text{SO}_2\text{NHC}_6\text{H}_5$ (распад промежуточного продукта) обусловлено тем, что хлор является легко уходящей группой, а сульфонилсодержащие заместители — более трудно уходящими группами.

Как известно, критерием "легкости" или "трудности" разрыва связи является энергия связи, но данными по энергии разрыва связи $\text{C}_{\text{Ar}}-\text{S}$ мы не располагаем. Информацию о прочности связей также могут дать 1) электроотрицательность уходящих групп и их объем 2) поляризуемость связей.

Большая электроотрицательность групп SO_2X (например, для SO_2Cl $\sigma_y = 0.80$ [8]) делает связь $\text{C}_{\text{Ar}}-\text{S}$ более полярной по сравнению со связью $\text{C}_{\text{Ar}}-\text{Cl}$ ($\sigma_y = 0.47$ [9]).

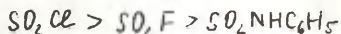
Если в молекуле $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{R}$ имеет место мезомерное взаимодействие, сопровождающееся смещением π -электронной плотности кольца на сульфонильную группу согласно схеме



как считают авторы работ [3,4], то оно тоже должно способствовать возрастанию электронной плотности на уходящей группе и увеличению ее подвижности.

Данными по поляризуемости связей мы не располагаем. Меньшая подвижность групп SO_2Cl , SO_2F , $\text{SO}_2\text{NHC}_6\text{H}_5$ по сравнению с хлором, по-видимому, обусловлена лишь их большим объемом, что создает пространственные затруднения для атаки нуклеофила на реакционный центр.

Если о реакционной способности соединений (I — III) судить по величине некаталитической константы k_0 , то их можно расположить в следующей последовательности



При анализе некаталитических констант мы видим, что они близки для соединений (II) и (III) и резко отличаются от константы для соединения (I). Это может быть следствием образования переходных состояний циклического типа в реакциях соединений (II) и (III) и отсутствием его в реакции соединения (I). Наличие циклического переходного состояния способствует отрыву уходящей группы в некаталитической реакции и выравнивает некаталитические константы соединений (II) и (III) [6].

Сьютер [5] упоминает о значительно меньшей подвижности сульфотриидной группы по сравнению с сульфохлоридной, не обсуждая причин. В изучаемой нами реакции сульфотриидная группа также менее подвижна чем сульфохлоридная. Сравнивая индукционные ($G_{SO_2F} = 0.75$, $G_{SO_2Cl} = 0.80$) и резонансные ($\sigma_{SO_2F} = 0.26$, $\sigma_{SO_2Cl} = 0.24$) константы [8], мы можем сделать вывод, что действие уходящей группы на реакционный центр по индукционному эффекту сильнее, чем по мезомерному, и поэтому группа SO_2Cl , имеющая большую индукционную константу, более подвижна.

В случае каталитического потока основную роль в протекании реакций играет природа катализатора — его способность к образованию водородных связей при отрыве протона от промежуточного продукта. Поэтому при анализе значений каталитических констант реакций арилирования бутиламина соединениями (I–III), где во всех трех случаях катализатором является бутиламин, мы видим, что каталитические константы мало отличаются друг от друга и лежат в пределах одного порядка.

Нами были определены активационные параметры реакций арилирования бутиламина соединениями (III) и (IV) (табл. 3).

Таблица 3.

Константы скорости ($k_0 \cdot 10^4$, $\text{лмоль}^{-1} \text{сек}^{-1}$) и активационные параметры реакций $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{X}$ с бутиламином в бензоле.

X	20°	30°	40°	50°	$\lg A$	E (кал/моль)	ΔS^\ddagger э.е.
Cl		3.88 ± 0.11	6.22 ± 0.13	11.5 ± 0.1	6.16	10.52	-32.1
SO_2Cl	8.21 ± 0.40	10.61 ± 0.35	13.88 ± 0.29		2.42	4.70	-54.1
	* 6.42 ± 0.36	* 6.59 ± 0.32	* 6.99 ± 0.27				

* Константы скорости (k_2 , $\text{л}^2 \text{моль}^{-2} \text{сек}^{-1}$) для реакции $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{SO}_2\text{Cl}$ с бутиламином, катализируемой второй молекулой бутиламина.

Активационные параметры соединения (IV) близки к имеющимся в литературе для соединений $(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{X}$ при $\text{X} = \text{Cl}, \text{I}, \text{Br}$ [8], что может служить указанием на общность механизмов. Обращает на себя внимание тот факт, что при переходе от соединения (III) к соединению (IV) энтропия некаталитической реакции резко уменьшается, что отражает возросшие пространственные требования в переходном состоянии реакции соединения (III), возможно, из-за образования промежуточного продукта циклического типа.

Л и т е р а т у р а

1. Р.В.Визгерт, С.Г.Шейко, ЖорХ, в печати.
2. Г.Беккер, "Введение в электронную теорию органических реакций", М., Изд. "Мир", 1977, стр. 418.
3. С.Оае, "Химия органических соединений серы", М., Изд. "Химия", 1975.

4. Д.П.Егоров, Д.А.Боровиков, С.И.Вдовенко, В.Е.Дидковский, В.Н.Бойко, Г.М.Шупак, Теор. и эксп. хим., 14, 84 (1978).
5. Ч.Сънтер, "Химия органических соединений серы", часть II, М., ИИЛ, 1951, стр. 271.
6. Р.В.Визгерт, С.Г.Шейко, Реакц. способн. орг. соедин., в печати.
7. Л.М.Литвиненко, Г.Д.Тицкий, А.Е.Шумейко, ЖОрХ, II, вып. 5, IOII (1977).
8. Л.М.Ягупольский, А.Я.Ильченко, Н.В.Кондратенко, "Успехи химии", 43, вып. I, 64 (1974).
9. А.Гордон, Р.Форд "Спутник химика", М., "Мир", 1976, стр. 173.

ВЛИЯНИЕ СВОЙСТВ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ НА ТЕПЛОТЫ ИХ СМЕШЕНИЯ С АНИЛИНОМ И АЦЕТОНОМ

Р.Г.Макитра, Я.Н.Пириг.

Институт геологии и геохимии горючих ископаемых АН УССР,
Дзюзов

Поступило 5 апреля 1979г.

Величины тепловых эффектов смешения анилина и ацетона с органическими соединениями при соотношении компонентов 1:1 удовлетворительно описываются линейными пятипараметровыми уравнениями, учитывающими в качестве коррелируемых параметров полярность, поляризуемость, плотность энергии когезии, основность и электрофильность второго компонента.

Спектрально определенные основности веществ "В"¹ пропорциональны их донорным числам \overline{DN} , т.е. теплотам смешения с сильным акцептором $SbCl_5$ ². Однако, в случае теплот смешения с более слабым акцептором — хлороформом — такая пропорциональность соблюдается хуже, а для ряда веществ, особенно ассоциированных спиртов, величины теплот смешения вообще не укладываются на прямолинейную зависимость^{2,3}. Очевидно вследствие значительно меньших значений теплот смешения с хлороформом (< 1 ккал/моль) по сравнению с \overline{DN} (до 30 ккал/моль) заметным становится возмущающее влияние неспецифических сольватирующих эффектов и их необходимо учитывать при расчетах. Такой удовлетворительной корреляции между величинами тепловых эффектов смешения с хлороформом и основностью "В" можно достичь только при учете явления неспецифической сольватации посредством применения линейного полипараметрового уравнения и то при условии раздельного рассмотрения неассоциированных и ассоциированных веществ.

Интересным было проверить общеприменимость предложенного принципа расчета для случая других веществ. В литературе имеется достаточное для математической обработки коли-

чество данных по теплотам смешения с анилином и ацетоном⁴; эти вещества тем более интересны, что в отличие от акцептора электронов хлороформа они являются донорами электронов и вследствие этого теплоты смешения их с различными веществами могут быть как положительными так и отрицательными.

В табл. I приведены величины теплот смешения анилина с различными веществами по⁴, а также характеристики этих веществ - поляризуемость, полярность, плотность энергии когезии, основность по^I и электрофильность по⁵. При обработке данных для всех 20 точек по линейному пятипараметровому уравнению:

$$\Delta H = A_0 + A_1 \frac{n^2-1}{n^2+2} + A_2 \frac{\varepsilon-1}{2\varepsilon+1} + A_3 \delta^2 + A_4 B + A_5 E$$

достигается только довольно низкий общий коэффициент корреляции $R = 0,921$, что соответствует "плохой" корреляции⁶. Однако необходимо учитывать, что в отличие от теплот смешения с хлороформом, теплоты смешения с анилином не для всех веществ являются максимальными при соотношении компонентов 1:1. Для ацетонитрила (№3), метанола (№13) и диэтилового эфира (№20) кривые теплота смешения-состав асимметричны и максимальный тепловой эффект достигается при соотношении ином нежели 1:1, следовательно, рассмотрение их совместно с другими точками неправомерно. Исключение этих трех веществ из рассмотрения повышает величину R до 0,925; исключение еще двух веществ - диоксана (№6) и анизола (№1) повышает R до 0,956 и 0,973 соответственно ("удовлетворительная" корреляция). Для оставшихся 15 точек получено уравнение:

$$\Delta H = -101,36 + 965,11 \frac{n^2-1}{n^2+2} - 1354,37 \frac{\varepsilon-1}{2\varepsilon+1} + 9514,18 \delta^2 - 1,201B - 44,378E$$

$R = 0,973$ и $S = 67,19$ и парными коэффициентами корреляции $2_{01} = 0,526$; $2_{02} = 0,545$; $2_{03} = 0,191$; $2_{04} = 0,650$ и $2_{05} = 0,173$.

Как видно из знаков при коэффициентах регрессии, способность веществ к неспецифической сольватации, а особенно увеличение их энергии когезии увеличивают величину теплового эффекта их смешения с анилином, в то время как способность к специфической сольватации уменьшает эту величину. Для проверки значимости отдельных параметров было проведено их поочередное исключение с каждоразовым определением величи-

Таблица I

Теплоты смешения анилина с растворителями ΔH кал/моль
(соотношение 1:1, 25°C) и параметры растворителей

#	Растворитель	ΔH	$f(n)$	$f(\epsilon)$	δ^2	B	E
1	Анизол	+84,3	0,3030	0,384	0,097	255	1,4
2	Ацетон	-285	0,2201	0,465	0,095	224	2,1
3	Ацетонитрил(асимм.)	-59,8	0,2119	0,480	0,152	160	5,2
4	Бензол	+164	0,2947	0,231	0,085	48	2,1
5	Бромбензол	+230	0,3232	0,373	0,096	40	0
6	Диоксан	+355	0,2543	0,223	0,110	237	4,2
7	Дихлорметан	-19,5	0,2556	0,420	0,095	23	2,7
8	п-Ксилол	+297	0,2920	0,229	0,077	68 (1)	
9	Мезитилен	+385	0,2938	0,231	0,077	77	0,8
10	Метилацетат	-135	0,2218	0,395	0,091	170 (1,6)	
11	Нитробензол	+130	0,3215	0,479	0,113	67	0
12	Пиридин	-400	0,2989	0,441	0,104	472	0
13	Метанол (асимм.)	+36	0,2034	0,478	0,201	218	14,9
14	Толуол	+238	0,2926	0,238	0,080	58	1,3
15	CCl_4	+280	0,2742	0,225	0,076	0	0
16	Формамид	+308	0,2675	0,494	0,400	270	14,5
17	Хлорбензол	+223	0,3064	0,377	0,087	38	0
18	Хлороформ	+46	0,2563	0,359	0,088	14	3,3
19	Этилацетат	-147	0,2275	0,384	0,082	181	1,6
20	Диэтиловый эфир(ас.)	-119	0,2167	0,345	0,057	280	0

ны R по⁷; при этом R понижается до 0,970; 0,900; 0,941; 0,840 и 0,965 соответственно. Таким образом, параметры поляризуемости и электрофильности оказываются относительно малозначимыми, что подтверждается и низкими значениями парных коэффициентов корреляции $2_{\sigma i}$ по этим параметрам. Однако при исключении обоих этих параметров R понижается до величины 0,915, т.е. переходит уже в область "плохой" корреляции. Таким образом, экспериментальные величины теплот смешения анилина с другими веществами являются суммарным эффектом специфических и неспецифических взаимодействий, причем относительно наиболее значимым является плотность энергии когезии δ^2 (т.е. Ван-дер-Ваальсовое взаимодействие) и их основность, понижающие эту величину. Однако суммарный тепловой эффект удовлетворительно описывается только пятипараметровым уравнением, включающим различные виды взаимодействия.

Более сложная картина наблюдается в случае теплот смешения с ацетоном (табл.2). Здесь, кроме веществ, дающих асимметрические кривые теплот смешения (№№ 4, 21, 25), представлены довольно многочисленные ассоциированные вещества (в основном спирты), отмеченные в таблице звездочкой*. Общий коэффициент корреляции для всех 26 точек крайне низок $R = 0,572$. Исключение данных для веществ ассоциированных и дающих асимметрические кривые повышает величину R до 0,828 и только после добавочного исключения данных для C_6H_4 (№20) и дихлорметана (№9) удается достичь удовлетворительной корреляции $R = 0,941$. Для оставшихся 15 точек получено уравнение:

$$\Delta H = 568,97 - 1154,85 \frac{n^2-1}{n^2+2} - 232,39 \frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+1} + 1940,34 \delta^2 -$$

$$- 0,816B - 95,30E \text{ с } R = 0,941, S = 74,14 \text{ и парными ко-}$$

эффициентами $2_{\sigma 1} = 0,150$; $2_{\sigma 2} = 0,806$; $2_{\sigma 3} = 0,576$; $2_{\sigma 4} = 0,603$ и $2_{\sigma 5} = 0,662$. Таким образом, как и в предыдущем случае, тепловой эффект смешения зависит от различных видов взаимодействия компонентов. Вследствие низкого значения общего коэффициента корреляции R не производилось определение значимости отдельных параметров путем их поочередного исключения, однако величины парных коэффициентов корреляции и коэффициентов

Таблица 2

Теплоты смешения ацетона с растворителями ΔH кал/моль
(соотношение 1:1, 25°C) и параметры растворителей

№	Растворитель	ΔH	$f(n)$	$f(\epsilon)$	δ^2	B	E
1	Анилин*	+84,3	0,3354	0,399	0,107	346	6,2
2	Ацетонитрил (при 45°)	-25,9	0,2119	0,480	0,152	160	5,2
3	Бензол	+46,0	0,2947	0,231	0,085	48	2,1
4	Вода*(асимм.)	-41,6	0,2057	0,494	0,592	156	21,8
5	н-Гексан	+387	0,2289	0,186	0,053	0	0
6	н-Гептан	+408	0,2358	0,191	0,060	0	0
7	Диметиланилин (при 20°)	+30	0,3225	0,362	0,095	422	(0)
8	Диметилформамид	+8,9	0,2584	0,488	0,198	291	2,6
9	Дихлорметан	-216	0,2556	0,420	0,095	23	2,7
10	Нитрометан (при 45°)	-38,2	0,2327	0,480	0,170	65	5,1
11	Пропионитрил	-15	0,2237	0,474	0,105	162	3,2
12	Сероуглерод	+336	0,3548	0,261	0,098	(0)	(0)
13	Бутанол*	+327	0,3238	0,457	0,112	231	10,3
14	и-Пропанол*	+391	0,2302	0,460	0,130	236	8,7
15	Метанол*	+160	0,2033	0,477	0,196	218	14,9
16	н-Пропанол*	+410	0,2344	0,455	0,137	237	10,6
17	Этанол*	+267	0,2214	0,469	0,158	235	11,6
18	Тетрагидрофуран	+41	0,2451	0,404	0,076	287	0
19	Толуол	+52	0,2926	0,238	0,080	58	1,3
20	CCl ₄	+45,2	0,2742	0,225	0,076	0	0
21	Формамид*(асимм.)	+90	0,2675	0,494	0,400	270	14,5
22	Хлороформ (асимм.)	-454	0,2563	0,359	0,088	14	3,3
23	Циклогексан (при 20°)	+397	0,2563	0,203	0,068	0	0
24	Этилацетат	+31,7	0,2275	0,384	0,082	181	1,6
25	Этиленгликоль*	-212	0,2592	0,483	0,318	224	15,0
26	Диэтиловый эфир	+120	0,2167	0,345	0,057	280	0

*Ассоциированные растворители

регрессии указывают на наибольшее влияние на величину теплот смешения энергии когезии второго компонента.

Таким образом, термодинамические эффекты смешения одного вещества с серией других веществ могут быть с удовлетворительной точностью рассчитаны на основании свойств этих веществ посредством линейного полипараметрового уравнения свободных энергий, предложенного для описания влияния растворителей на кинетические и спектральные характеристики⁸, но дополненного еще членом, учитывающем еще плотность энергии когезии: $\delta^2 = \frac{\Delta H_{\text{исп}} - RT}{V}$. Необходимым условием является, чтобы максимальный (минимальный) тепловой эффект наблюдался при соотношении компонентов I:I и чтобы второй компонент не был ассоциированным (в первую очередь это относится к отсутствию водородной связи). Результаты расчета тем лучше, чем больше величины наблюдаемых тепловых эффектов, что, вероятно, следует объяснить и возможностью появления в таких случаях заметных экспериментальных ошибок в определении теплот смешения.

Л и т е р а т у р а.

1. И.А.Коппель, А.И.Пав, Реакц.способн.орг.соед.II, I2I (1974).
2. Р.Г.Макитра, Я.М.Пиріг, Р.В.Сендега, О.Е.Туркевич, ДАН УРСР, сер.Б, 1976, 998.
3. В.Г.Цветков, Б.И.Козыркин, Л.Я.Цветкова, И.Б.Рабинович, ЖОХ 48, 2162 (1978).
4. В.П.Белоусов, А.Г.Морачевский, Теплоты смешения жидкостей, "Химия", Л. 1970.
5. И.А.Коппель, А.И.Пав, Реакц.способн.орг.соед.II, I39 (1974).
6. В.А.Пальм, Основы количественной теории органических реакций. "Химия", Л. 1977, с.315.
7. N.B.Chapman, M.R.J.Back, D.J.Newman, J.Shorter, R.Wilkinson, J.Chem.Soc., 1974, Perkin. Trans. p.2, 963.
8. I.A.Koppel, V.A.Palm in "Advances in Linear Free Energy Relationships", Plenum Press, London, 1971.

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ И МЕХАНИЗМА РЕАКЦИЙ ЭЛИМИНИРОВАНИЯ

 α - и β -ЗАМЕЩЕННЫХ β -ПИПЕРИДИНОПРОПИОНИТРИЛОВ

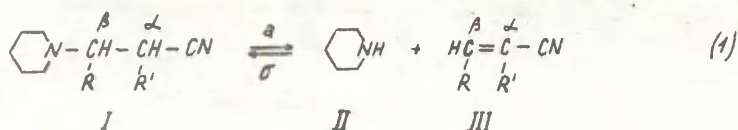
О. Адоменене, Г. Денис

Вильнюсский государственный университет им.В. Капсукаса

Поступило 10 апреля 1979 г.

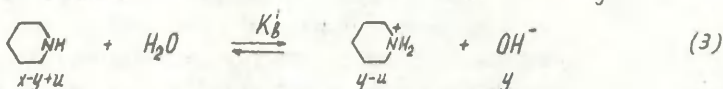
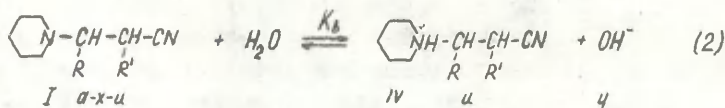
Кондуктометрическим методом в водном и водно-диоксановом растворах изучена кинетика реакции элиминирования α - и β -замещенных β -пиперидинопропионитрилов. Показано, что реакция протекает путем атаки протонизированной формы β -пиперидинопропионитрила ионами гидроксила. Все изученные заместители ускоряют элиминирование, за исключением α -метильной группы, несколько замедляющей реакцию. Особенно сильно (на три порядка) ускоряет элиминирование введение фенольной группы в α -положение. Первичный кинетический изотопный эффект дейтерия в реакции элиминирования равен 5,2 в H_2O и 5,0 в D_2O для β -метил- β -пиперидинопропионитрила.

Кинетика реакции присоединения алифатических аминов к акрилонитрилу и его производным довольно широко изучена нами ранее ¹⁻³. В работе ³ обсуждается обратимость этих реакций. Объектом настоящей работы явилось исследование кинетики и механизма реакций элиминирования α - и β -замещенных β -пиперидинопропионитрилов, обратных соответствующим реакциям нуклеофильного присоединения:

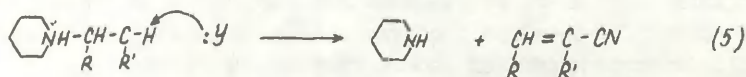
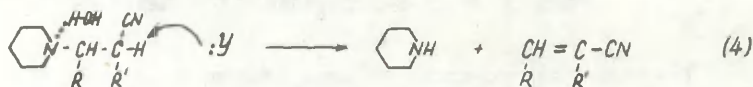


где R, R', соответственно: H, H (а); H, CH₃ (б); H, C₆H₅ (в); CH₃, H (г); C₂H₅, H (д); CH(CH₃)₂, H (е); C₆H₅, H (ж).

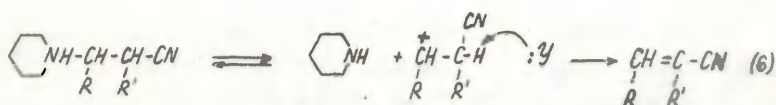
Вследствие основной диссоциации аминов (уравнения 2 и 3), в реакционной среде присутствует две формы β-пиперидинопропонирилов (свободный амин I и его протонизированная форма IV), и четыре нуклеофильные агента (ионы гидроксила, пиперидин, адукт I, вода):



где: а- исходная концентрация соединения I, х, у и u-концентрации продукта элиминирования III, ионов гидроксила и протонизированной формы IV, соответственно. Поэтому теоретически возможны восемь параллельных реакций бимолекулярного элиминирования E2:



где Y: = OH⁻ (а); C₆H₁₁NH (б); C₆H₁₁N-CH-CH-CN (в); H₂O (г).
Возможно и элиминирование соединений I по мономолекулярному механизму E1:



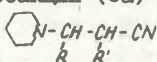
а также нуклеофильное замещение (S_N2) пиперидина ионом гидроксидов.

Относительный вклад различных механизмов в общую скорость реакции элиминирования может меняться в широких пределах при изменении pH среды, а также в ходе реакции, из-за существенного изменения концентрации частиц, присутствующих в реакционной смеси. Однако, методом газовой хроматографии нами показано, что элиминирование соединения Iг в растворе 2М HCl и 2М NaOH, т.е., в условиях, особенно благоприятных для реакций (5г), (6) и (4а), практически не идет. Из этого следует, что скорость элиминирования по механизмам (4а), (5г) и (6) пренебрежимо мала (по количественной оценке — менее 0,01%), по сравнению со скоростью элиминирования реакции, проводимой в водной среде, без добавления кислоты и щелочи. Механизмы (4б-г) также можно исключить, так как они аналогичны механизму (4а), только с участием менее активных в реакциях элиминирования нуклеофилов. Продукт нуклеофильного замещения, β -окси- β -метилпропионитрил, отсутствует в реакционной среде.

Нами была составлена программа для цифровой ЭВМ, позволяющая из экспериментальных кинетических данных реакций (Iа) вычислять любой набор констант скорости реакций (4-6), константу скорости присоединения (Iб), и относительный вклад возможных реакций элиминирования (4-6) в наблюдаемую суммарную скорость процесса. Расчёты показали, что все реакции, кроме (5а), не вносят существенного вклада в процесс элиминирования. Таким образом, доказано, что равновесие (I) в случае соединения Iг включает только две элементарные реакции — присоединение (Iб) и элиминирование (5а). Можно полагать, что это остается в силе и для других β -пиперидинопропионитрилов, так как скорости элиминирования различаются не очень сильно, в пределах двух порядков, за исключением лишь соединения Iв (см. табл. I).

С целью выяснения характера промежуточного состояния реакции элиминирования ⁴, нами изучено влияние алкильных и фенильного заместителей, а также дейтерирования в α -положении на скорость реакции (Ia).

Таблица I

Константы скорости реакции (5a) ($\text{л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{сек}^{-1}$) и значения pK_a соединений  (I) при 45°C.

№ со- ед.	R	R'	k, в воде	k · 10 ⁻³ в 40% ди- оксане	pK _a	
					в воде	в 40% ди- оксане
Ia	H	H	3,40±0,08*	0,97±0,03	7,26±0,03	6,57±0,03
Iб	H	CH ₃	1,28±0,07	0,46±0,03	7,19±0,02	6,44±0,04
Iв	H	C ₆ H ₅	-	1080±20	-	5,50±0,03
Iг	CH ₃	H	76±2	2,98±0,04	7,31±0,03	6,70±0,04
Id	C ₂ H ₅	H	146±4	4,24±0,07	7,23±0,03	6,57±0,05
Ie	CH(CH ₃) ₂	H	-	5,54±0,08	-	6,12±0,02
Iж	C ₆ H ₅	H	-	13,2±0,2	-	5,48±0,05

* Здесь и далее — среднее квадратическое отклонение 4 — 5 параллельных опытов.

Влияние заместителей изучалось в водной среде и в 40% водном диоксане (табл. I). Необходимость применения смешанного растворителя продиктовано ограниченной растворимостью ряда соединений I в воде. Недостатком этой реакционной среды является возможность систематических ошибок в значениях констант основной диссоциации аминов, а вследствие этого и в значениях констант скорости реакции (Ia). Однако они дают возможность судить о влиянии заместителей и полярности реакционной среды на скорость элиминирования. Полученная зависимость констант скорости от заместителей согласуется с бимолекулярным механизмом элиминирования E2 с сильно вы-

раженным карбанионным характером переходного состояния (близким к E1cB).

Этот вывод подтверждается и изучением кинетического изотопного эффекта. В табл. 2 приведены константы скорости элиминирования соединения Iг и его дейтерированного в α -положении аналога в растворе H_2O и D_2O . Изотопный эффект элиминирования довольно высокий и близок к приведенному в литературе для реакций, по мнению авторов, протекающих по механизму E1cB или близкому к нему⁵⁻⁷.

Таблица 2

Константы скорости реакции элиминирования β -метил- β -пиперидинопропионитрила и α - D_2 - β -метил- β -пиперидинопропионитрила (k_H и k_D , соответственно, л моль⁻¹сек⁻¹) в H_2O и D_2O при 45°C.

Растворитель	$\text{N}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{CN}$		k_H/k_D
	$k_H(X=H)$	$k_D(X=D)$	
H_2O	76 \pm 2	14,5 \pm 0,4	5,2
D_2O	320 \pm 6	64 \pm 2	5,0

Константы скорости реакции присоединения пиперидина к замещенным акрилонитрилам (Iб) могут быть вычислены из экспериментальных данных реакции элиминирования, наряду с константами скорости реакций (4-6). Для контроля расчетов мы определяли константы скорости реакции (Iб) независимо, по значениям начальных скоростей реакции присоединения (табл. 3). Значения констант скоростей, полученные обоими методами, практически совпадают.

Таблица 3

Константы скорости реакции присоединения пиперидина к β -замещенным акрилонитрилам (л моль⁻¹сек⁻¹, 45°C).

R в соединении R-CH=CH-CN	$k \cdot 10^2$	
	вода \ddagger	40% диоксан
H	223 \pm 3	10,6 \pm 0,4
цис-CH ₃	5,21 \pm 0,09	1,32 \pm 0,08
транс-CH ₃	4,61 \pm 0,05	1,02 \pm 0,09
цис-C ₂ H ₅	2,32 \pm 0,07	0,74 \pm 0,06
транс-C ₂ H ₅	0,95 \pm 0,05	0,32 \pm 0,04

\ddagger Литературные данные ³.

Увеличение констант скоростей реакции элиминирования примерно на три порядка в водно-диоксановом растворе, по сравнению с водой (табл. I), как и сравнительно небольшое уменьшение скорости реакции присоединения (Iб) с уменьшением полярности среды (табл. 3), согласуется с литературными данными влияния полярности среды на скорость аналогичных реакций ^{8,9}.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные вещества.

α -Метилакрилонитрил синтезировали ацетилизацией ацетонциангидрина ¹⁰, с последующим пиролизом ацетата ацетонциангидрина ^{11,12}. α -Фенилакрилонитрил синтезировали по методике, описанной в работе ¹³, методы синтеза β -замещенных акрилонитрилов указаны в работе ³. α - и β -Замещенные β -пиперидинопропионитрилы получали кипячением соответствующих α - или β -замещенных акрилонитрилов с избытком пиперидина в присутствии каталитического количества воды (соеди-

нение Iв получено при комнатной температуре). Соединения Ia, Ib, Ig и Id очищали двухкратной перегонкой под вакуумом, соединение Iе дополнительно хроматографировали на окиси алюминия. Приведены R, R', т. кип. °C/мм рт. ст.: Н, Н, 85/4; Н, СН₃, 72/2; СН₃, Н, 96/4; С₂Н₅, Н, 108/4; (СН₃)₂СН, Н, 119/4. Соединения Iв и Iж очищали хроматографированием на окиси алюминия с последующей кристаллизацией из гексана, т.пл. 47°C и 55°C, соответственно. Чистоту соединений I контролировали методом тонкослойной хроматографии, структура подтверждена данными элементарного анализа и спектрами ПМР. β -Окси- β -метилпропионитрил получили 30-часовом выдерживанием транс-кротонитрила с избытком щелочи в воде при 70°C, последующей экстракцией подкисленного раствора, отгонкой растворителя и перегонкой продукта реакции с колонкой Вигре. Т.кип. 220-222°C, выход 23%. α -Д₂- β -Метил- β -пиперидинопропионитрил (Iз) синтезировали по следующей методике: 0,03 моля (4,6 г) β -метил- β -пиперидинопропионитрила и 0,02 моля (1,7 г) пиперидина-I-Д в 80 мл смеси Д₂О-диоксан (6:4) кипятили 8 час, растворители и пиперидин отгоняли, остаток перегоняли под вакуумом через колонку Вигре высотой 10 см. Процедуру повторяли трижды. Т.кип. 96-98°C/4 мм рт. ст., выход 52%. Степень дейтерирования контролировали методом спектроскопии ПМР (сравнением интегральной интенсивности сигналов протонов) и методом масс-спектроскопии. Согласно данным обоих методов, 92% протонов в α -положении β -метил- β -пиперидинопропионитрила были замещены на дейтерий; кроме того, согласно данным масс-спектроскопии, замещено дейтерием 13% протонов в β -метильной группе соединения Iз. Пиперидин-I-Д получали по методике, указанной в работе I4. Диоксан очищали по методике I5.

Определение рK_A.

Значения рK_A соединений Ia, Ib, Ig и Iз определяли потенциометрическим титрованием в водном растворе по обычной методике I6. 0,01М растворы соединений Ia-Iж и пиперидина в 40% диоксане потенциометрически титровали 0,1М раствором НСl.

pH-метр откалибровали по стандартным водным буферным растворам. В 40% диоксане при 45°C pK_a пиперидина равно $9,90 \pm 0,03$. Значения pK_a для аминов Ia - Iж приведены в табл. I. Для расчета pK_b использовали значение $pK_w = 14,834$ (40% диоксан, 45°C) ¹⁷. pK_a соединения Iг и пиперидина-I-ф в тяжелой воде определяли потенциометрическим титрованием растворов этих соединений 0,1 М раствором HCl , пользуясь коррекцией для стеклянного электрода $pD = pH_{\text{изм.}} + 0,41$ ¹⁸. Значения pK_a при 45°C равны 11,07 для пиперидина-I-ф и 7,82 для соединения Iг. Для расчета pK_b пользовались значением $pK_w = 14,241$ ¹⁹.

Хроматографический анализ продуктов элиминирования β -метил- β -пиперидинопропионитрила.

а) В 50 мл воды растворяли 0,15 г соединения Iг, термостатировали при 45°C в течение 5 час, раствор подкисляли и экстрагировали 5 x 20 мл диэтилового эфира. Растворитель отгоняли на водяной бане через колонку Вигре высотой 20 см, колонку промывали 0,3 мл диэтилового эфира, остаток (примерно 0,5 мл) анализировали методом газо-жидкостной хроматографии. В экстракте найдены транс- и цис- β -метил-крилонитрилы IIIг в соотношении 1,1:1,0, общее количество соответствует 36% от исходного соединения Iг. β -Окси- β -метилпропионитрил (V) отсутствует (с точностью до 5 - 7% исходного содержания соединения Iг).

б) В 50 мл 2 М HCl растворено 0,15 г соединения Iг. Дальнейшая обработка - как в методике "а". Соединения IIIг и V в эфирном экстракте отсутствуют.

в) В 50 мл 2 М NaOH растворено 0,15 г соединения Iг. После дальнейшей обработки, описанной в методике "а", соединения IIIг и V в эфирном экстракте отсутствуют.

Изучение кинетики реакции элиминирования α - и β -замещенных β -пиперидинопропионитрилов.

0,005 - 0,02 М растворы соединений I готовили растворением навески соединения I в кондуктометрической ячейке, со-

державшей 20 мл растворителя. Кинетику реакции (I) изучали в водном и водно-диоксановом (6:4 по весу) растворах кондуктометрическим методом. Методика получения значений скоростей в ходе реакции аналогична описанной нами ранее ³. Концентрации ионов гидроксидов и протонизированных аминов (уравнение 2 и 3) вычисляли по системе уравнений:

$$K_g = u \cdot y / (a - x - u); \quad K_g' = (y - u) \cdot y / (x - y + u) \quad (7)$$

Константу скорости реакции (5а) вычисляли по формуле:

$$k_i = [(dx/dt)_i + k_{10} \cdot x_i \cdot (x_i - y_i + u_i)] / u_i \cdot y_i \quad (8)$$

где $(dx/dt)_i$ — скорость реакции в моменты времени t_i (приблизительно до 50–70% глубины реакции), k_{10} — экспериментальное значение константы скорости реакции присоединения (Iб), x_i , y_i , u_i — концентрации пиперидина, ионов гидроксидов и соединения I, соответственно. За константу скорости принимали среднее арифметическое 30–50 значений k_i . В случае соединений Iб, Iе и Iж скорость реакции присоединения, по сравнению со скоростью элиминирования, незначительна (значения констант скорости в водном растворе представлены в работах I, 3), поэтому константу скорости элиминирования вычисляли по формуле $k_i = (dx/dt)_i / u_i \cdot y_i$. Из-за быстрой димеризации соединения IIIв ²⁰ точно определить константу скорости реакции (Iб) затруднительно, ввиду этого константу скорости элиминирования для соединения Iв вычисляли по начальной скорости реакции. Все расчеты проводили на ЭВМ "Минск-22".

Кинетический изотопный эффект.

Кинетику реакции элиминирования соединения Iг и α - Φ_2 - β -метил- β -пиперидинопропионитрила изучали в растворах H_2O и D_2O кондуктометрическим методом при 45°C; константу скорости вычисляли по начальным скоростям для реакции (5а) в случае изотопно различных субстрата и растворителя. Для изотопно одинаковых субстрата и растворителя константы скорости вычисляли и по формуле (8) методом наименьших квадратов, и по начальным скоростям, получая при этом совпадающие

значения. При вычислении констант скорости элиминирования вводили поправку на содержащуюся в дейтерированном субстрате примесь недейтерированного соединения I_r , увеличивавшую суммарную скорость реакции.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г.И. Денис, Л. Архипова, Р. Пупенице, М. Данилевичте, Л.-Д. Кунскайте, Реакц. способн. орг. соед., 9, 345 (1972).
2. Г.И. Денис, Л.-Д.Д. Кунскайте, А.К. Вайтявичус, А.В. Климавичус, Реакц. способн. орг. соед., 12, 275 (1975).
3. О. Адоменене, Г. Денис, З. Стумбриявичте, Реакц. способн. орг. соед., 15, 38 (1978).
4. D.V. Banthorpe, Elimination Reactions, Elsevier, Amsterdam-London-New York, 1963, p. 16.
5. R.A. More O'Ferrall, in Structure and Dynamics in Chemistry, Proceedings from Symposium held at Uppsala, Uppsala, 1978, p. 209.
6. V. Fiananese, G. Marchese, F. Naso, J. Chem. Soc., Perkin Trans., II, 1973, 1938.
7. R.A. More O'Ferrall, S. Slae, J. Chem. Soc.(B), 1970, 260.
8. К. Ингольд, Теоретические основы органической химии, Мир, М., 1973, стр. 565.
9. К.А. Cooper, M.L. Dhar, E. Hughes, C.K. Ingold, B.J. MacMulty, L.J. Woolf, J. Chem. Soc., 1948, 2040.
10. А.Я. Якубович, ЖПХ, 21, 151 (1948).
11. W.J. Bailey, F.E. Naylor, J.J. Hewitt, J. Org. Chem., 22, 1067 (1957).
12. R. Burns, D. Trevor Jones, P.D. Ritchie, J. Chem. Soc., 1935, 400.
13. W.C. Davies, W.J. Jones, J. Chem. Soc., 1929, 33.
14. А. Меррей, Д.Л. Уильямс, Синтезы органических соединений с изотопами водорода, И.Л., М., 1961, стр. 200.
15. А. Гордон, Р. Форд, Спутник химика, Мир, М., 1976, стр. 440.

16. А. Альберт, Е. Сермент, Константы ионизации кислот и оснований, "Химия", М.-Л., 1964, стр. 21.
17. Г. Харнед, Б. Оуэн, Физическая химия растворов электролитов, И.Л., М., 1952, стр. 541.
18. K. Mikkelsen, S.O. Nielsen, J. Phys. Chem., 64, 632 (1960).
19. A.K. Covington, H.A. Robinson, R.G. Bates, J. Phys. Chem., 70, 3820 (1966).
20. J.M. Stewart, Ch.H. Chang, J.Org.Chem., 21, 635 (1956).

Влияние строения на pK_{R+} арилметанолов
и уравнение полилинейности

Б.И.Истомин

Институт нефте- и углехимического синтеза
при Иркутском университете, Иркутск,
664003

Поступило 15 апреля 1979г.

Анализ литературных данных показал, что зависимость величин pK_{R+} для равновесия (1) с участием арилметанолов адекватно описывается неаддитивными полилинейными уравнениями (2) и (4) при использовании в качестве мер влияния строения заместителей величин X , рассчитываемых по уравнению (3), или констант σ^+ .

Многочисленные исследования последних лет показали возможность неаддитивного влияния различных факторов на реакционную способность и физико-химические свойства разнообразных органических соединений. Однако выяснение степени фактической неаддитивности влияния факторов часто становится непростой задачей. Эти трудности связаны¹, главным образом, с невозможностью контролировать степень смещенности оценок коэффициентов полилинейных уравнений при наличии значительной закоррелированности между мерами (шкалами констант заместителей, растворителей и т.п.) влияния различных факторов и их произведениями при отсутствии математических ожиданий хотя бы для некоторых из этих коэффициентов. В результате для одного и того же процесса часто может быть получен ряд статистически равноценных уравнений, различающихся по своему формальному или физическому содержанию^{2,3+}, выбор между которыми сделать трудно. Например, если при построении многомерных моделей по данным о реакционной способности в качестве одного из факторов используется температура, а другими факторами являются константы за-

⁺Например, содержащих различные перекрестные члены.

заместителей или параметры среды, то многомерный регрессионный анализ этих данных часто приводит¹ к равноценным уравнениям, описывающим анализируемую серию как изохлальную, компенсационную и как изоэнтропийную. Для преодоления этих трудностей недавно предложено⁴⁻⁶ использовать "внутренние" шкалы влияния факторов, поскольку в этом случае для коэффициентов перед аддитивными вкладами факторов имеются математические ожидания^{2,3}, позволяющие контролировать возможность смещений в их оценках. Этот метод использован для выявления неаддитивного влияния факторов строения на щелочной гидролиз⁴ $\chi_1\chi_2R(O)R$ в воде, на химические сдвиги⁵ ^{13}C дизамещенных бензолов XO_6H_4Y и факторов строения и среды на ряд равновесных процессов переноса протона⁶. С целью дальнейшей проверки эффективности метода, он использован в настоящей работе для анализа влияния строения заместителей на величины $-\log K = pK_R +$ процесса образования карбониевых ионов из м,р-замещенных триарил- и диарилметанолов⁷ в водных кислотах при 25°



где R_1 и R_2 — арилы, а R_3 — арил или H. Экспериментальные данные для этого процесса сведены в таблице I. Этот процесс выбран по трем причинам:

1. для него имеется большое количество экспериментальных данных⁷⁻⁹ при большом интервале изменения $pK_R +$ (см. табл. I);

2. показана⁹ существенная неаддитивность во влиянии строения заместителей на изменение свободной энергии в данном процессе;

3. вместе с тем, адекватного описания всех известных данных для этой серии до сих пор не получено¹⁰. Наличие корреляций величин $pK_R +$ с константами σ^+ заместителей в частных сериях типа (I) при двух закрепленных заместителях показано^{8,9} в работах Дено и Ричи. Однако их качество неудовлетворительно (низкий коэффициент корреляции при больших стандартах регрессии). Несколько лучшее описание достигнуто^{10,11} в рамках уравнения Окаво-Цуно.

Таблица I

Экспериментальные данные⁷⁻⁹ по pK_R+ образования карбониевых монов из м,р-замещенных арилметанолов в водных кислотах при 25° а

№	соединение	pK_R+	№	соединение	pK_R+
1	(p-HO ϕ) ₃ COH	1.97	25	(p-Me ₂ N ϕ) ₂ COH	7.18
2	(p-MeO ϕ) ₃ COH	0.82		p-MeO ϕ	
3	(p-MeO ϕ) ₂ PhCOH	-1.13 \pm 0.15	26	(p-Me ₂ N ϕ) ₃ COH	9.36
4	(p-MeO ϕ)Ph ₂ COH	-3.40 \pm 0.16	27	(p-Me ₂ N ϕ) ₂ COH	6.23
5	(p-Me ϕ) ₃ COH	-3.56		m-Cl ϕ	
6	(p-Me ϕ) ₂ PhCOH	-4.71	28	(p-Me ₂ N ϕ) ₂ COH	7.21
7	(p-Me ϕ)Ph ₂ COH	-5.39 \pm 0.20		m-Me ϕ	
8	(m-Me ϕ) ₃ COH	-6.15 \pm 0.28	29	(p-Me ₂ N ϕ) ₂ COH	7.27
9	(p-Bu ϕ)Ph ₂ COH ^b	-6.1		p-Me ϕ	
10	(p-Bu ϕ) ₂ PhCOH ^b	-6.6	30	(p-NH ₂ ϕ) ₃ COH	7.57
11	(p-Bu ϕ) ₃ COH ^b	-6.5	31	(p-NH ₂ ϕ) ₂ PhCOH	5.38
12	(p-Pr ϕ) ₃ COH ^c	-6.54	32	(p-Me ₂ N ϕ)Ph ₂ COH	4.75
13	Ph ₃ COH	-6.64 \pm 0.19	33	(p-NH ₂ ϕ)Ph ₂ COH	4.6
14	(p-F ϕ) ₃ COH	-6.05	34	(p-MeO ϕ) ₂ HCOH	-5.66 \pm 0.05
15	(p-Cl ϕ) ₃ COH	-7.83 \pm 0.16	35	(p-Me ϕ) ₂ HCOH	-10.4
16	(p-NO ₂ ϕ)Ph ₂ COH	-9.45 \pm 0.31	36	(p-F ϕ) ₂ HCOH	-13.03
17	(p-NO ₂ ϕ) ₂ PhCOH	-13.18 \pm 0.39	37	(p-Bu ϕ) ₂ HCOH ^b	-13.2
18	(p-NO ₂ ϕ) ₃ COH	-17.18 \pm 0.92	38	Ph ₂ HCOH	-13.3
19	(p-NMe ₂ ϕ)Ph ₂ C _{HO}	7.01 \pm 0.15	39	(p-Cl ϕ) ₂ HCOH	-13.96
20	(p-Me ₂ N ϕ) ₂ COH	5.84	40	(p-Br ϕ) ₂ HCOH	-14.16
	m-NO ₂ ϕ		41	(p-I ϕ) ₂ HCOH	-14.26
21	(p-Me ₂ N ϕ) ₂ COH	5.50	42	(p-Me ₂ N ϕ) ₂ HCOH	5.61
	p-NO ₂ ϕ		43	(p-MeO ϕ)PhHCOH	-7.9
22	(p-Me ₂ N ϕ) ₂ COH	6.23	44	(p-Me ϕ)PhHCOH	-11.6
	m-Br ϕ		45	(p-Et ϕ)PhHCOH	-11.6
23	(p-Me ₂ N ϕ) ₂ COH	6.38	46	(p-Pr ϕ)PhHCOH ^c	-11.6
	p-Br ϕ		47	(p-Bu ϕ)PhHCOH ^b	-11.8
24	(p-Me ₂ N ϕ) ₂ COH	7.08			
	m-MeO ϕ				

^аЭкспериментальные данные взяты из компиляции в⁷ или из работ^{8,9}. В тех случаях, когда для одного и того же соединения в указанных источниках имелось несколько значений pK_{R^+} , различавшихся не более, чем на 1 лог.ед., в данной работе использованы соответствующие средние арифметические значения. В таблице в таких случаях даны средние квадратические отклонения для отдельного измерения.^бBu обозначает заместитель t-Bu. ^сPr обозначает заместители-Pr.

Если влияние R_1 , R_2 и R_3 на изменение свободной энергии в процессе (I) действительно неаддитивно, то величины pK_{R^+} должны⁺ описываться^{2,3} уравнением

$$pK_{R^+}(R_1, R_2, R_3) = a_0 + a_1 \sum_i X_i + a_2 \sum_i \sum_j X_i X_j + a_3 \prod_i X_i \quad (2)$$

если меру X влияния фактора строения определить^{2,3} как разность ("внутренняя"⁴⁻⁶ шкала)

$$X_i = pK_R(R_1, R_0, R_0) - pK_R(R_0, R_0, R_0) \quad (3)$$

где R_0 - арильный заместитель, например, Ph, выбранный произвольно за стандартный. На коэффициенты a_0 и a_1 в уравнении (2) налагаются^{2,3} следующие ограничения: $a_0 = pK_R(R_0, R_0, R_0)$ и $a_1 = 1.00$. Коэффициенты a_2 и a_3 характеризуют интенсивность влияния соответственно двойных и тройных взаимодействий между заместителями на величину pK_{R^+} .

Выбор в качестве стандартного заместителя R_0 групп Ph и $p\text{-Me}_2\text{N}$ позволяет вычислить по уравнению (3) меры X_A и X_B соответственно для ряда заместителей (таблица 2). Результаты регрессионного анализа величин pK_{R^+} три- и диарилкарбинолов с использованием этих шкал представлены в табл. 3 (Рег. А - Г). Учитывая результаты^{8,9}, можно также предположить, что между величинами pK_{R^+} и константами σ^+ заместителей может существовать аналогичная (3) зависимость

$$pK_{R^+}(R_1, R_2, R_3) = a_0 + a_1 \sum_i \sigma_i^+ + a_2 \sum_i \sum_j \sigma_i^+ \sigma_j^+ + a_3 \prod_i \sigma_i^+ \quad (4)$$

⁺Исходя из ППД и соображений симметрии.

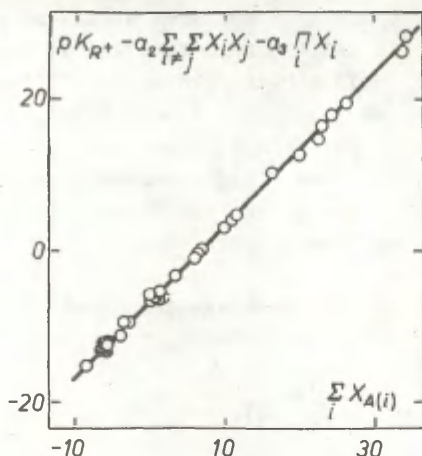


Рис.1. Иллюстрация соблюдения уравнения (2) в виде рег.А для равновесия (I). Точки ● отвечают diaryлметанолам, ○ - triарилметанолам.

Таблица 2

Меры X для различных заместителей

заместитель	X_A^a	X_B^b	заместитель	X_A^a	X_B^b
p-MeOφ	3.24	-2.18	m-NO ₂ φ		-3.52
p-Meφ	1.25	-2.09	m-Brφ		-3.13
p-t-Buφ	0.54		p-Brφ		-2.98
p-NO ₂ φ	-2.81	-3.86	m-MeOφ		-2.28
p-Me ₂ Nφ	11.39	0.00 ^B	m-Clφ		-3.13
p-NH ₂ φ	11.24		m-Meφ		-2.15
Ph	0.00 ^B	-2.35	H	-6.66	

^aВычислено по уравнению (3) при $R_0 = \text{Ph}$. ^bВычислено по уравнению (3) при $R_0 = \text{p-Me}_2\text{Nφ}$. ^BПо определению; см. (3).

В таблице 3 этому уравнению отвечают регрессии G - I. Анализ таблицы позволяет сделать ряд заключений.

I. При использовании меры X_A уравнение (2) адекватно⁺

⁺Согласно оценке σ^b , реальная точность величин ρK_R^+ составляет ± 0.5 лог.ед.

Таблица 3

Результаты регрессионного анализа величин R_{R+}^2 по уравнениям (2) и (4)

Рег. Аргум.	a_0	a_1	a_2	a_3	n	R	S_0	Знач. откл. точки
A	-6.937±0.102	1.008±0.025	-0.074±0.005	0.0068±0.0008	22	0.9976	0.54	—
B	-7.102±0.220	0.879±0.043	-0.040±0.005	—	22	0.9876	1.24	—
C	-6.651±0.461	0.556±0.046	—	—	22	0.9373	2.67	—
D	-6.912±0.066	1.002±0.023	-0.073±0.004	0.0064±0.0007	30	0.9973	0.60	—
E	-8.497±0.227	0.736±0.050	-0.100±0.034	—	8	0.9937	0.84	—
F	9.367±0.463	1.011±0.178	-0.681±0.082	-0.284±0.048	21	0.9979	0.58	2,3
G	-7.073±0.136	-4.144±0.102	-0.062±0.142	0.960±0.167	28	0.9971	0.59	10-12, 32,33
Ga	-7.058±0.095	-4.131±0.057	—	1.010±0.081	28	0.9978	0.52	10-12, 32,33
H	-13.112±0.049	-4.130±0.242	1.756±0.307	—	12	0.9990	0.27	37,42
I	-6.641±0.048	-3.960±0.057	—	1.031±0.089	41	0.9961	0.76	10-12, 32,33,43

Экспериментальные значения отклоняющихся точек соответствуют нумерации соединений в табл. I. Для триарилметанолов. Для ди- и триарилметанолов. Только для диарилметанолов. Константы S_0^+ взяты из 10. Величина X_B для p-cl ϕ , p-I ϕ и p-F ϕ принята равной X_B для p-Br ϕ .

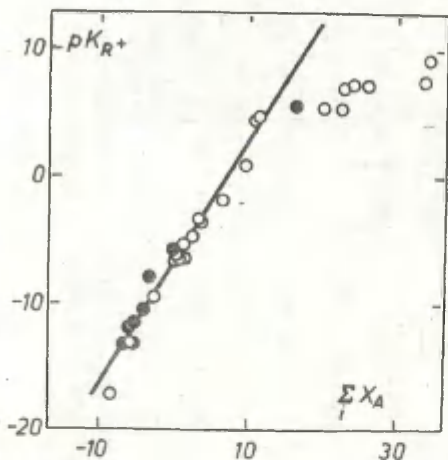


Рис.2. Зависимость pK_{R+} только от аддитивного вклада $\sum X_{A(1)}$ уравнения (2).

описывает (рег. А, рис.1) pK_{R+} 22 триарилкарбинолов при изменении коррелируемой величины на 26.5 лог. ед. (от $(p\text{-NO}_2)_3\text{CON}$ до $(p\text{-Me}_2\text{N})_3\text{CON}$). Значимо отклоняющихся точек нет. Для остальных Ar_3CON (см. табл.1 и 2) отсутствуют меры X_A по меньшей мере для одного из трех заместителей. В рег.А оценка a_0 в пределах стандарта регрессии и оценка a_1 в пределах ее неопределенности хорошо совпадают с их математическими ожиданиями^{2,3}. Коэффициенты a_2 и a_3 высоко значимы. Реальная степень неаддитивности величин pK_{R+} видна из сравнения рис. 1 и 2. Поскольку рег. А отражает лишь различия соответствующих вкладов в свободных энергиях ионов и карбинолов, то, в принципе, возможны 2 крайних случая, когда значимый вклад взаимодействия между заместителями, описывающийся неаддитивными членами уравнения (3), имеется в свободных энергиях только карбинолов или только соответствующих ионов. Выбор между этими альтернативами в рамках только полученных результатов сделать нельзя. Хотя наиболее вероятным следует считать предположение о существенной неаддитивности свобод-

ных энергий как катионов, так и карбинолов⁺. Исключение из рег. А вклада тройного взаимодействия (рег. В) или вкладов двойных и тройного взаимодействия (рег. С) резко ухудшает точность описания величин pK_{R^+} и приводит к существенным смещениям оценок a_1 . Этот факт еще раз подтверждает эффективность использования "внутренних" шкал для выяснения характера совместного влияния нескольких факторов на реакционную способность соединений.

2. Величины pK_{R^+} диарилкарбинолов также хорошо описываются (рег. Е) уравнением (2) при использовании тех же мер X_A . Если по уравнению (3) вычислить меру X_A для заместителя Н, то величины pK_{R^+} три- и диарилкарбинолов описываются единым (см.рис.1) уравнением (рег. D), все коэффициенты и статистики которого не отличаются от таковых в рег. А. Следовательно, можно допустить, что эти соединения составляют единую реакционную серию. Заместитель Н, согласно величине X_A , в 2 раза сильнее дестабилизирует катион (или стабилизирует спирт), чем группа $p-NO_2$ (см.табл.2). Причина отличия величин $a_0 + a_2$ в рег.Е от таковых в рег. А и D очевидна из уравнения (2).

3. Использование шкалы X_B также приводит к адекватному описанию (рег. F) величин pK_{R^+} соединений Ar_3COH уравнением (2). Коэффициенты a_0 и a_1 в рег. F хорошо согласуются с их ожиданиями; оценки a_2 и a_3 значимы. Согласно Пальму², в полилинейном уравнении типа (2) коэффициенты a_2 и a_3 должны удовлетворять ограничениям $a_2 = \alpha$ и $a_3 = \alpha^2$. Соответствующие оценки в рег. А и D в пределах неопределенностей приближенно отвечают этим соотношениям. Однако изменение "нулевой"¹² точки, т.е. заместителя R_0 , ведет, вопреки², к исчезновению таких соотношений

⁺Энтальпии образования $\Delta H_f^0(g)$ не только полизамещенных алканов, но и самих алканов являются существенно неаддитивными¹² и также могут быть описаны полилинейными уравнениями типа (2). Неаддитивными оказались также ΔH_f^0 алифатических карбониевых ионов $R_1R_2R_3C^+$.

(см. рег. F, где $a_2 < 0$ и $a_3 < 0$), что свидетельствует об их неуниверсальности.⁺

4. Величины pK_{R+} соединений Ar_3CON также адекватно описываются (рег. G и Ga) уравнением (4) после исключения ряда значимо отклоняющихся точек. При этом вклад двойных взаимодействий, в отличие от результата Ричи⁸, оказался незначимым. Хорошие статистические показатели этих регрессий являются неожиданными, т.к. корреляции для величин pK_{R+} частных серий типа (I), когда меняется строение одной арильной группы, являются лишь удовлетворительными⁸⁻¹⁰ (см. табл. 4). Уравнение типа (4) хорошо описывает (рег. H) величины pK_{R+} диарилкарбинолов. По рег. Ga из pK_{R+} для Ph_2NCON можно формально вычислить σ^+ заместителя H: $\sigma_H^+ = 1.80$. Близкое значение (1.74) получается из отношения коэффициентов a_2 и a_3 рег. H и Ga. Используя это значение, можно с хорошей точностью описать (рег. I) величины pK_{R+} всех три- и диарилкарбинолов совместно.

5. Из сравнимой точности рег. A, F и Ga можно ожидать наличия очень хорошей корреляции между шкалами X_A , X_B и σ^+ . Реальные взаимосвязи между ними представлены в табл. 4. Очевидно, что они являются лишь удовлетворительными.

Таблица 4

Корреляционная взаимосвязь $y = a + bx$ между параметрами заместителей X_A , X_B и σ^{+a}

y	x	a	b	n	r	$s_0 (\%)^B$
X_B	X_A	-2.742 ± 0.210	0.247 ± 0.038	51	0.966	0.41
X_A	σ^+	0.427 ± 0.724	-6.457 ± 0.741	45	0.977	1.51 (10.6)
X_B	σ^+	-2.436 ± 0.088	-1.683 ± 0.213	120	0.949	0.22 (6.1)

⁺Приближенное соблюдение ограничений Пальма отмечено¹² при анализе ΔH_f° алканов и аминов. Однако и в этих случаях изменение "нулевой" точки приводит к исчезновению таких соотношений между коэффициентами y вкладов двойных, тройных и четверного взаимодействий.

^аБез учета точек для заместителя Н, которые во всех случаях попадают в "коридоры неопределенностей" соответствующих корреляций. ^бБез учета существенно отклоняющихся точек для $p\text{-MeO}$. ^в $\sigma\% = 100\sigma_0/\Delta y$, где Δy — размах коррелируемой величины y .

6. Рег. А, D, E и F и особенно Ga, H и I табл. I отличаются высокой интерполяционной предсказательной способностью. Однако наиболее надежными являются, по нашему мнению, рег. А, D и E, основанные на мерах X_A и охватывающие большой интервал изменения pK_{R+} при отсутствии значимо отклоняющихся точек. В корреляциях с константами σ^+ оценки $a_0 + a_3$ могут быть смещенными (см. табл. 4, наклон корреляции X_A от σ^+). Включение диарилметанолов также приводит к некоторой смещенности (ср. рег. Ga и I) этих оценок. Вычисление константы σ^+ для заместителя Н — чисто формальная процедура, и противоречит логическому содержанию ¹⁰ этих констант.

7. Используя рег. D и значение X_A для заместителя Н, можно оценить величину pK_{R+} для бензильного катиона (-23.5) и для метанола (-38.5). Если первая оценка представляется правдоподобной, то последняя является слишком ненадежной из-за ее сильной зависимости от небольших изменений в величине $X_A(\text{H})$ по причине дальней экстраполяции.

Автор выражает благодарность Я.Л.Пилявину за участие в работе и обсуждение ее результатов.

Л и т е р а т у р а

1. Истомин Б.И., Елисеева Г.Д., Финкельштейн Б.Л., Этот журнал, 15, 525 (1978)
2. Палы В.А., Основы количественной теории органических реакций, "Химия", Ленинград, 1977
3. Рудаков Е.С., Доклады АН СССР, 241, 635 (1978)
4. Истомин Б.И., Баранский В.А., этот журнал, 15, 299 (1978)
5. Истомин Б.И., этот журнал, 15, 226 (1978)
6. Истомин Б.И., Баранский В.А., этот журнал, 15, 215 (1978)
7. Бетел Д., Голд В., Карбониевые ионы, гл.4, "Мир", 1970

8. a) Deno H.O., Jaruzelski J.J., Schriesheim A, J. Org. Chem. 19, 155 (1954); б) J. Am. Chem. Soc., 77, 3044 (1955);
в) Deno H.C., Schriesheim A., J. Am. Chem. Soc., 77, 3051 (1955); г) Deno H.C., Evans W.I., J. Am. Chem. Soc., 79, 5804 (1955).
9. Ritchie C.D., Sager W.F., Lewis E.S., J. Am. Chem. Soc., 84, 2349 (1962); см. также приведенные в этой работе ссылки.
10. Hine J., Structural Effects on Equilibria in Organic Chemistry, Wiley & Sons, 1975
11. Mindl J., Večeřa M., Coll. Czech. Chem. Commun., 36, 3621 (1971); 37, 1143 (1972)
12. Истомин Б.И., Канд. диссертация, ТГУ, Тарту, 1973;
Истомин Б.И., Пальм В.А., этот журнал, 10, 537 (1973)
13. Истомин Б.И., Липович В.Г., этот журнал, 11, 157 (1974)

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИЙ НУКЛЕОФИЛЬНОГО
ЗАМЕЩЕНИЯ ПРИ ФОСФОРИЛЬНОЙ И КАРБОНИЛЬНОЙ ГРУППАХ.

5. Совместное влияние эффектов строения и среды на
щелочной гидролиз этилбензоатов⁺

Б.И.Истомин,^{*} Б.Н.Баженов, Г.Д.Елисеева,
Б.Л.Финкельштейн

Институт нефте- и углехимического синтеза при Иркут-
ском университете, а/я 1665, Иркутск, 664033

Поступило 15 апреля 1979г.

На основе анализа литературных данных показано, что совместное влияние среды и строения ацильной части на щелочной гидролиз этилбензоатов при 25° в смесях воды с этанолом, диоксаном, ацетоном и сульфоланом, в отличие от смесей воды с диметилсульфоксидом, адекватно описывается единым перекрестным уравнением (3). Обсуждено физическое содержание перекрестного члена этого уравнения.

Ранее показано², что зависимость k_2 щелочного гидролиза этилбензоатов (ЭБ) от строения ацильной части, температуры и среды (состава бинарной водно-органической смеси) может быть адекватно описана уравнением

$$\lg k_2 = a_0 + a_1 S + a_2 t + a_3 S^2 + a_4 S t + a_5 S^2 t + a_6 S^2 t^2 \quad (1)$$

где $t = 10^3/T$, °К, если меру влияния среды S определить как разность

$$S_j = \lg k_H^{25}(j\text{-тая среда}) - \lg k_H^{25}(H_2O) \quad (2)$$

При этом найдено, что коэффициенты $a_1 + a_6$ для смесей воды с сульфоланом, диоксаном, ацетоном и этанолом одинаковы и отличны от найденных для смесей воды с DMSO. Следовательно, при постоянной температуре величины k_2 гидролиза ЭБ

⁺Часть 4 см.¹

Значения $1g\epsilon_2$ для щелочного гидролиза этилбензоатов при 25°C

Таблица I

Заместитель	о р е д а и е е с о с т а в а											
	H ₂ O	EtOH-H ₂ O		An-H ₂ O		D-H ₂ O		TMS-H ₂ O		DMSO-H ₂ O		
	-	23.6	68.9	15.1	28.3	12.4	17.4	35.8 ^d	65.9 ^d	32.0	59.0	82.8
H	-1.48	-2.75	-3.21	-2.33	-2.57	-2.17	-2.29	-2.07	-2.30	-1.44	-0.71	0.06
p-Me	-1.69	-3.16	-3.58	-2.73	-2.92	-2.58	-2.72			-1.76	-1.21	-0.33
m-Cl	-0.89	-2.08	-2.31	-1.64	-1.75	-1.52	-1.65	-1.41	-1.59			
p-Cl	-1.15	-2.26	-2.63	-1.84	-1.96					-0.79	-0.12	0.83
p-Br	-1.12		-2.54		-1.80							
m-NH ₂	-1.58		-3.51		-2.78							
p-NH ₂	-2.50	-4.13	-4.88	-3.76	-4.06	-3.57	-3.77	-3.39	-3.78			
m-NO ₂	-0.40							-0.79	-0.89			
p-NO ₂	-0.23	-0.91	-1.25	-0.60	-0.61		-0.50	-0.61	-0.67	0.44		

a An - ацетон, D - диоксан, DMSO - сульфолан, TMS - диметилсульфоксид. Состав смеси дан в мольных % содержания органической компоненты в бинарной системе, если не указано другое. ^b Весовой % органической компоненты.

в перечисленных смесях, кроме DMSO - H₂O , должны описываться одним уравнением

$$\lg k = b_0 + b_1 S + b_2 \bar{S} + b_3 S \bar{S} \quad (3)$$

Зависимость k_2 при 25°C для щелочного гидролиза фенилацетатов (ФА) от строения уходящей группы и среды также описывается³ аналогичным (3) неаддитивным уравнением

$$\lg k = b_0 + b_1 S' + b_2 \bar{S}' + b_3 S' \bar{S}'$$

в смесях воды с этанолом, диоксаном, ацетонитрилом и ацетоном; S' - мера эффекта среды на гидролиз ФА, определяемая² аналогично (2). Однако коэффициенты b_3 в случае ФА различны для смесей разных типов, т.е. единого уравнения не существует. Этот результат побудил нас вновь рассмотреть вопрос о возможности описания единым уравнением величин k_2 гидролиза ЭБ в разных водно-органических смесях.

В табл. I сведены заимствованные из компиляции⁴ величины $\lg k_2$ для щелочного гидролиза ЭБ при 25° в разных смесях. Величины k_2 в каждой бинарной системе действительно хорошо описываются (табл. 2, рег. А-Д) уравнением (3) со значимым коэффициентом b_3 , если S определить как разность (2). Как величины b_0 , так и b_2 в рег. А - Д совпадают между собой и со значениями $\lg k_0$ и ρ в уравнении Гаммета (6) в воде (табл. 4), а величины b_1 равны их математическому ожиданию (I.00). Несмотря на некоторые отличия коэффициентов b_3 в рег. А - Д, они не различаются в пределах их доверительных интервалов $t_{0.05S}(b_3)$, т.е. можно допустить независимость b_3 от природы органической компоненты в смесях. Это подтверждается рег. F. Исключение значений k_2 в воде не ухудшает качества описания (рег. Е), но приводит к небольшому смещению оценок $b_0 + b_3$, возникающему, по-видимому, из-за увеличившейся при этом исключении неортогональности между столбцами матрицы независимых переменных. Значительное отличие коэффициентов b_3 и b_2 для смеси DMSO - H₂O подтверждает вывод² о невозможности совместного описания этих данных с данными для рассмотренных выше серий.

В табл. 3. сведены результаты обработки величин k_2 в различных системах по уравнению

$$\lg k = b_0 + b_1 S + b_2 X + b_3 SX \quad (4)$$

Таблица 2

Коэффициенты уравнения (3) для щелочного гидролиза ЭБ в разных смесях^а

Рег.	А	В	С	Д	Е	Г	Н
коэффи- циенты	EtOH- H ₂ O	An- H ₂ O	D-H ₂ O	TMS- H ₂ O	все без H ₂ O	все	DMSO
b ₀	-1.451 ±0.015	-1.459 ±0.010	-1.452 ±0.018	-1.471 ±0.011	-1.576 ±0.029	-1.501 ±0.018	-1.449 ±0.039
b ₁	1.000 ±0.016	0.992 ±0.032	1.093 ±0.045	1.082 ±0.027	0.917 ±0.030	0.980 ±0.020	1.007 ±0.100
b ₂	1.522 ±0.042	1.524 ±0.054	1.518 ±0.054	1.538 ±0.030	1.745 ±0.065	1.617 ±0.045	2.375 ±0.100
b ₃	-0.565 ±0.036	-0.755 ±0.072	-0.840 ±0.098	-0.686 ±0.051	-0.436 ±0.062	-0.550 ±0.047	0.391 ±0.171
n	22 ^б	22 ^в	18	18 ^г	44 ^д	53 ^д	10 ^е
R	0.999	0.998	0.998	0.999	0.998	0.998	0.998
S ₀	0.068	0.071	0.070	0.037	0.069	0.077	0.072

^аВ каждой регрессии, кроме рег. в, учтено по 9 значений k_2 для H₂O; см. табл. I. Константы G взяты по Мак-Даниэл-Брауну⁵. Для всех коэффициентов приведены средние квадратичные отклонения. ^бИсключена m-Cl в водном этаноле (23.6%).

^вИсключена p-Br в водном ацетоне (28.3%). ^гИсключена m-NH₂ в воде. ^дИсключены m-Cl в водном этаноле (23.6%), p-Br и p-NO₂ в водном ацетоне (28.3%). Отклонения выше перечисленных точек являются статистически значимыми на принятом уровне риска (5%), но малыми по абсолютной величине. Учет этих точек не приводит к значимым изменениям коэффициентов $b_0 + b_3$, их статистик, а также показателей R и S₀ для регрессий.

^еБез включения k_2 для воды.

с использованием "внутренних" шкал^{6,7} как для эффекта среды (S), так и для эффекта строения (X)

$$X = \lg k_X(H_2O) - \lg k_H(H_2O) \quad (5)$$

ацильной части ЭБ. Согласно ПЛ⁸, шкалы X и S налагают на

Таблица 3

Коэффициенты уравнения (4) для щелочного гидролиза ЭБ
в разных средах^а

Рег.	А	В	С	Д	Е	Р	Н
коэффи- циенты	EtOH- H ₂ O	An- H ₂ O	D-H ₂ O	TMS- H ₂ O	все без H ₂ O	все	DMSO
b_0	-1.477 ±0.016	-1.484 ±0.016	-1.480 ±0.016	-1.480 ±0.008	-1.572 ±0.031	-1.517 ±0.017	-1.557 ±0.076
b_1	1.009 ±0.016	1.006 ±0.026	1.092 ±0.039	1.079 ±0.021	0.948 ±0.030	0.995 ±0.020	0.999 ±0.076
b_2	0.997 ±0.028	0.999 ±0.029	0.998 ±0.031	0.994 ±0.015	1.111 ±0.045	1.048 ±0.028	1.481 ±0.114
b_3	-0.354 ±0.024	-0.471 ±0.038	-0.501 ±0.054	-0.429 ±0.026	-0.293 ±0.043	-0.349 ±0.029	-0.083 ±0.160
n	22	22	18	19	44	53	10 ^б
R	0.999	0.999	0.999	0.999	0.998	0.998	0.992
s_0	0.056	0.057	0.060	0.030	0.073	0.071	0.130

^аВо всех регрессиях этой таблицы, кроме рег. Д для смеси TMS - H₂O, исключены те же точки, что и в соответствующих регрессиях табл. 2.

^бБез включения k_2 для воды.

коэффициенты $b_0 + b_2$ уравнения (4) следующие ограничения:
 $b_0 = \lg k_H(H_2O) = -1.48$ (табл. I) и $b_1 = b_2 = 1.00$. Несмещенность оценок $b_0 + b_2$ в рег. А - Д табл. 3 доказывает^{6,7} истинную значимость b_3 . Исключение b_3SX во всех случаях, кроме системы DMSO - H₂O, приводит к значительным отклонениям оценок $b_0 + b_2$ от их теоретических значений. Коэффициенты b_3 в рег. А - Д также не различаются в пределах их неопределенностей, т.е. могут считаться независимыми от природы органической компоненты в соответствующих смесях. В рег. Р, описывающей всю совокупность величин k_2 , кроме измеренных в смесях DMSO - H₂O, оценки $b_0 + b_2$ также не отличаются от

своих теоретических значений, доказывая тем самым, что рег. А - D могут рассматриваться как частные случаи рег. F. Исключение значений k_2 в воде (рег. E) приводит к значимому смещению в оценке b_0 и к заметным, но незначимым смещениям в оценках $b_1 + b_3$. В рег. H для DMSO - H₂O b_3 незначим, а оценка b_2 сильно отличается от 1,00.

В том случае, если совместное влияние среды и строения ацильной части ЭБ на их щелочной гидролиз в смесях воды с этанолом, диоксаном, ацетоном и сульфоланом описывается единым уравнением (3), величины ρ в уравнениях Гаммета

$$\lg k = \lg k_0 + \rho \sigma \quad (6)$$

для этих систем при любом их составе должны линейно зависеть от меры σ влияния среды с наклоном, равным коэффициенту ρ_3 в уравнении (3). Кроме того, между величинами $\lg k_2$ для любого ЭБ и незамещенного ЭБ в смесях одного состава должна существовать линейная зависимость

$$\lg k(X) = C_0 + C_1 \lg k(H) \quad (7)$$

охватывающая все бинарные системы, кроме DMSO - H₂O. При этом коэффициент C_1 должен линейно зависеть от константы σ

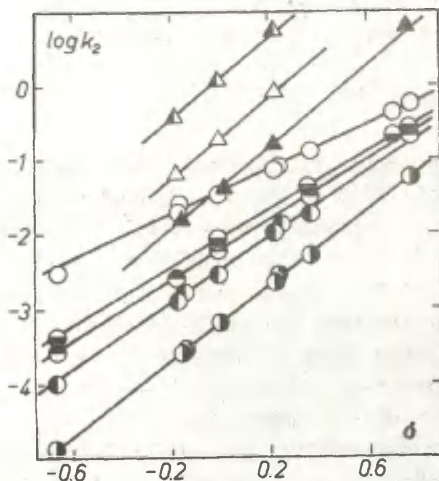


Рис. I. Корреляция констант скорости щелочного гидролиза различных ЭБ от σ Гаммета в воде (○), 65.9%-ном сульфолане (●), 12.7%-ном диоксане (⊗), 28.3%-ацетоне (⊖) и 68.9%-ном этаноле (⊕), а также в 32%-ном (▲), 59%-ном (△) и 82.8%-ном водном диметилсульфоксиде.

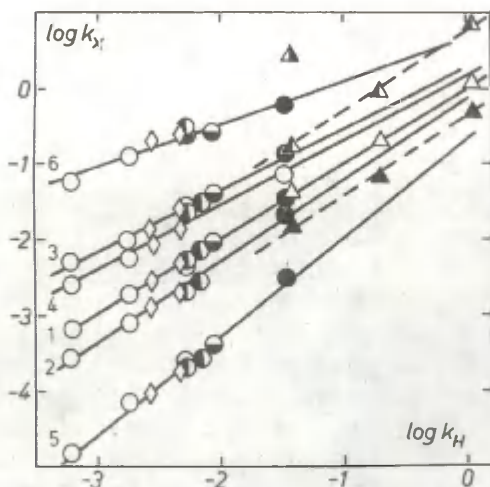


Рис.2. Зависимость между $\lg k_x$ замещенного ЭБ ($X =$: 1. H; 2. p-Me; 3. m-Cl; 4. p-Cl; 5. p-NH₂; 6. p-NO₂) и $\lg k_H$ незамещенного ЭБ, измеренными в воде (●) и смесях воды с этанолом (○), ацетоном (◇), диоксаном (○), сульфоланом (⊖) и диметилсульфоксидом (△, ▲, ▲, ▲). Точки △, ▲, ▲ и ▲ соответствуют ЭБ с $X =$ H, p-Me, p-Cl и p-NO₂ соответственно.

заместителя в ЭБ с наклоном, также равным коэффициенту b_3 уравнения (3). Рис.1 и 2 иллюстрируют соблюдение уравнений (6) и (7) для различных ЭБ в разных системах. Обращают внимание отличия в поведении констант k_2 в системе DMSO-H₂O и явная непараллельность прямых (кроме таковых для DMSO-H₂O), имеющих тенденцию к пересечению в одной (изопараметрической⁸⁻¹⁰) точке. Результаты обработки величины k_2 табл. I по уравнениям (6) и (7) приведены в табл. 4 и 5. Найденные значения ρ и C_1 сильно зависят от состава среды и заместителя соответственно. Уравнение (7) для рассмотренных заместителей, кроме p-NO₂, имеет хорошие статистические показатели. Низкий коэффициент r для заместителя p-NO₂ связан, по-ви-

Таблица 4

Параметры уравнения Гаммета (6) для гидролиза ЭБ

орг. компонента	состав смеси	s	$\lg k_0$	ρ	n	r	s_0
—	H ₂ O ^a	0	-1.451±0.019	1.521±0.043	9	0.997	0.055
EtOH	23.6	-1.27	-2.749±0.045	2.200±0.097	6	0.996	0.107
	68.9	-1.73	-3.182±0.019	2.495±0.047	8	0.999	0.053
An	15.1	-0.85	-2.348±0.026	2.171±0.056	6	0.998	0.061
	28.3	-1.09	-2.490±0.035	2.369±0.086	8	0.996	0.097
D	12.4	-0.69	-2.231±0.027	2.001±0.070	4	0.998	0.052
	17.4	-0.81	-2.329±0.049	2.228±0.099	5	0.997	0.108
TMS	35.8	-0.59	-2.112±0.017	1.908±0.029	5	0.999	0.035
	65.9	-0.82	-2.356±0.024	2.125±0.041	5	0.999	0.049
DMSO	32.0	0.04	-1.379±0.035	2.353±0.084	4	0.998	0.060
	59.0	0.77	-0.732±0.016	2.738±0.096	3	0.999	0.027
	82.8	1.54	0.131±0.051	2.947±0.308	3	0.995	0.087

^aСм. таблицу I. ^bДля реакции в воде.

Таблица 5

Коэффициенты и статистики уравнения (7)

заместитель в ЭБ	G ^a	C ₀	C _I	n	r	s ₀
H	0.00	0.00 ^b	1.00 ^b			
p-Me	-0.17	-0.174±0.125	1.081±0.051	7	0.994	0.067
m-Cl	0.373	0.309±0.104	0.832±0.043	9	0.990	0.058
p-Cl	0.227	0.142±0.132	0.855±0.052	5	0.994	0.066
p-Br	0.232	0.115±0.354	0.800±0.140	3	0.985	0.173
m-NH ₂	-0.16	0.073±0.026	1.114±0.010	3	0.999	0.013
p-NH ₂	-0.66	-0.649±0.159	1.322±0.066	9	0.999	0.089
m-NO ₂	0.71	0.498±0.098	0.610±0.050	3	0.997	0.030
p-NO ₂	0.778	0.648±0.205	0.556±0.085	9	0.937	0.113

^aПо Мак-Даниэлю - Брауну; см.⁵ ^bПо определению уравнения (7).

димому, с некоторой экспериментальной недостоверностью (см. рис.2) соответствующих значений k_2 (см.⁴). Между величиной ρ и величинами $\lg k_2$ незамещенного ЭБ в тех же средах, линейно связанными с мерой S , существует удовлетворительная корреляция

$$\rho = (0.815 \pm 0.202) + (-0.551 \pm 0.084) \lg k_2 \quad (8)$$

$n = 9 \quad r = 0.927 \quad s_0 = 0.114$

наклон которой совпадает с оценкой b_3 в рег. F табл.2. Между величиной C_I и константами B соответствующих заместителей существует хорошая корреляция

$$C_I = (0.987 \pm 0.012) + (-0.535 \pm 0.026) B \quad (9)$$

$n = 9 \quad r = 0.992 \quad s_0 = 0.034$

с наклоном, также равным оценке b_3 в рег. F табл.2.

Таким образом, изложенные выше результаты подтверждают вывод² о том, что при постоянной температуре (25°C) совместное влияние среды и строения ацильной части ЭБ на их реакционную способность в щелочном гидролизе описывается единым уравнением (3) в смесях вода-этанол, вода-диоксан, вода-ацетон и вода-сульфолан любого состава. Этот факт, по-видимому, отражает однотипность механизма влияния на рассматриваемый процесс воды и соответствующих бинарных смесей, отличного от механизма действия среды в системе DMSO - H₂O

Константы скорости (равновесия) любой реакции зависят лишь от тех факторов, влияние которых на свободные энергии исходного и переходного (конечного) состояний процесса различно^{8,11,12}. Общее изменение свободной энергии ($\Delta \Delta F_{tot}$) при щелочном гидролизе ЭБ разного строения в различных средах можно представить в виде суммы структурных (внутренних, $\Delta \Delta F_{st}$) и сольватационных (внешних, $\Delta \Delta F_{sol}$) вкладов

$$\Delta \Delta F_{tot} = \Delta \Delta F_{st} + \Delta \Delta F_{sol} \quad (10)$$

Эта сумма отражает количественные различия ($\Delta \Delta F_{st} \neq 0$) во взаимодействии между заместителем и реакционным центром в исходном и переходном состояниях процесса гидролиза⁺ и в степени сольватации ($\Delta \Delta F_{sol} \neq 0$) этих состояний. Наличие зна-

⁺Лимитирующей стадией процесса является образование тетраэдрического продукта присоединения^{2,13}.

чимого вклада $\nu_3 \text{GS}$ в уравнении (3) свидетельствует о зависимости вклада $\Delta \Delta F_{\text{sol}}$ от заместителя

$$\Delta \Delta F_{\text{sol}} = -2.3 \text{ RTS} (A + B \text{ G}) \quad (\text{II})$$

A и B – константы, S – мера влияния среды. Очевидно, что $\nu_3 \text{GS}$ появится только в том случае, если $B \neq 0$, т.е. когда влияние заместителя на сольватационные вклады $\Delta F_{\text{sol}}^{\neq}$ и $\Delta F_{\text{sol}}^{\text{in}}$ в свободные энергии переходного и исходного состояний будет однотипным⁺⁺, но различным по интенсивности.

Статистическая обработка выполнена на ЭЦВМ "Одра-1304" и "Найри-С" ВЦ ИГУ по программам многомерного регрессионного анализа^{2,14}.

Л и т е р а т у р а

1. Елисеева Г.Д., Истомин Б.И., Калабина А.В., ЖОХ, 48, 1901 (1978)
2. Истомин Б.И., Финкельштейн Б.Л., Сухоруков Д.И., Донских В.И., Этот журнал, 14, 492 (1977)
3. Истомин Б.И., Баженов Б.Н., Елисеева Г.Д., Финкельштейн Б.Л., этот журнал, 16, 197 (1979)
4. Таблицы констант скорости и равновесия гетеролитических органических реакций, под ред. В.А.Пальма, том I (2), ВИНТИ, М., 1975
5. Жданов Д.А., Минкин В.И., Корреляционный анализ в органической химии, Изд. РГУ, Ростов-на-Дону, 1967
6. Истомин Б.И., Баранский В.А., Этот журнал, 15, 215 (1978)
7. Истомин Б.И., Этот журнал, 15, 226 (1978)
8. Пальм В.А., Основы количественной теории органических реакций, "Химия", М., 1977
9. Пальм В.А., Истомин Б.И., Этот журнал, 6, 427 (1969)
10. Истомин Б.И., Пивоваров С.А., Селиванов В.Ф., Гидаспов Б.Н., Истомина С.Н., Этот журнал, 12, 289 (1975)
11. Дженкс В., Катализ в химии и энзимологии, "Мир", М., 1972; Jencks W.D., Gilchrist M., J.Am.Chem.Soc., 90, 2622 (1968)
12. Hine J., Structural Effects on Equilibria in Organic Chemistry, J.Wiley & Sons, New York, 1975
13. Ritchie C.D., J.Am.Chem.Soc., 97, 1170 (1975)
14. Дрейпер Н., Смит Г., Прикладной регрессионный анализ, "Статистика". М., 1973

⁺⁺ Будет, например, описываться константами G или G°.

Сравнительное изучение реакций нуклеофильного замещения при фосфорильной и карбонильной группах.

6. Особенности совместного влияния эффектов строения и среды на щелочной гидролиз фенилацетатов в водно-органических смесях

Б.И.Истомин, Б.Н.Баженов, Г.Д.Елисеева,

Б.Л.Финкельштейн

Институт нефте- и углехимического синтеза при
Иркутском университете, Иркутск, а/я 1665, 664033

Поступило 15 апреля 1979г.

Спектрофотометрически изучена кинетика щелочного гидролиза ряда фенилацетатов в различных смесях воды с диоксаном, ацетонитрилом и, частично, с ацетоном при 25°. Показано, что совместное влияние строения уходящей группы и среды на изученный процесс практически адекватно описывается неаддитивным уравнением (3). Степень неаддитивности эффектов зависит от природы органического компонента смеси. Обнаружена экспериментальная реализация (см.рис. I) явления изопараметричности (ЯИП) в водном диоксане и водном ацетоне: обращение характера влияния среды на скорость реакции с изменением строения уходящей группы. Обсуждены причины ЯИП.

Согласно¹⁻³, к влиянию среды (состава водно-органической смеси) на щелочной гидролиз эфиров карбоновых кислот приложим принцип ЛСЭ^{4,5}, а факторы строения уходящей группы или кислотной части эфира и среды действуют на этот процесс неаддитивно. Например, щелочной гидролиз замещенных этилбензоатов (ЭБ) в разных смесях удовлетворяет^{1,3} уравнению

$$\lg k_{1j} = a_0 + a_1 S_j + a_2 \sigma_1 + a_3 \sigma_1 S_j, \quad (1)$$

где мера S_j эффекта среды определена, согласно ППМ⁴, как

разность⁺

$$S_j = \lg k(B, j\text{-тая среда}) - \lg k(B, H_2O) \quad (2)$$

$\lg k$ незамещенного ЗБ в данной среде и в воде. Оказалось, что при гидролизе ЗБ в смесях воды с этанолом, диоксаном, ацетоном и сульфоланом величина a_j не зависит от природы органического компонента смеси. Щелочной гидролиз замещенных фенилацетатов (ФА) в водно-этанольных смесях также описывается уравнением

$$\lg k_{1j} = b_0 + b_1 S_j + b_2 \bar{b}_1^0 + b_3 \bar{b}_1^0 S_j \quad (3)$$

если меру S_j влияния среды определить аналогично (2). Однако отсутствие данных для гидролиза ФА в разных смесях не позволяет провести сравнение закономерностей совместного влияния факторов строения и среды в сериях ЗБ и ФА. Поэтому в настоящей работе изучена кинетика щелочного гидролиза ряда замещенных ФА в смесях воды с диоксаном (D), ацетонитрилом и, частично, с ацетоном (An) при 25°. Кинетические измерения выполнены в соответствии со схемой^{8,9} многофакторного эксперимента.

Экспериментальная часть

Кинетика реакции изучена спектрофотометрически в псевдомономолекулярных условиях. Методика измерений, рабочие длины волн и методы обработки результатов измерений описаны ранее^{2,10,11}. Растворители очищены известными методами¹². Водно-органические растворы NaOH готовились непосредственно перед измерениями в мерных колбах из водных растворов щелочи известных концентраций, абсолютированных органических растворителей и водно-органических смесей нужных составов. Для каждого эфира проводилось не менее 3 параллельных кинетических экспериментов при 3-4 концентрациях щелочи. Бимолекулярные константы скорости k_2 (таблица I, л/моль·сек) вычислены методом наименьших квадратов из соотношения $k_1 = k_2^0 C_{NaOH}$. Постоянство псевдомономолекулярных констант k_1 до 80-90% превращения и их линейная зависимость от concentra-

⁺ Величина S эквивалентна оператору среды δ_{Δ}^{Δ} Леффлера и Гринвальда

Таблица I

Бимолекулярные константы скорости k_2 (л·моль⁻¹·сек⁻¹) щелочного гидролиза $\text{CH}_3\text{COOC}_6\text{H}_4\text{X-m, p}$ при 25°

X	состав средн ^a	k_2	X	состав средн ^a	k_2
H ₂ O - диоксан			p-NO ₂	30	5.597±0.041
p-Me	50	0.519±0.004		70	3.777±0.029
	70	0.398±0.002	H ₂ O		
	80	0.389±0.004	p-Me	0	1.048±0.014 ^o
H	20	1.093±0.011	m-Me	0	1.109±0.041 ^B
	40	0.894±0.014	m-MeO	0	1.667±0.037 ^б
	50	0.796±0.017	p-MeO	0	1.139±0.019 ^б
	60	0.632±0.040	H	0	1.421±0.013 ^Г
	70	0.562±0.003	p-Br	0	2.694±0.073 ^б
	80	0.544±0.006	p-NO ₂	0	9.931±0.157 ^б
p-Br	50	1.930±0.026	H ₂ O - EtOH		
	70	1.706±0.012	p-Me	50	0.981±0.018 ^б
	80	1.730±0.013		90	0.964±0.017 ^б
p-NO ₂	20	10.751±0.095	H	50	1.296±0.053 ^б
	40	11.963±0.115		90	1.370±0.034 ^б
	50	12.878±0.140	p-Br	50	3.328±0.074 ^б
	60	13.752±0.114		90	4.705±0.064 ^б
	70	15.620±0.105	p-NO ₂	50	24.28 ±0.81 ^б
	80	17.524±0.199		90	54.97 ±0.98 ^б
m-Me	50	0.504±0.006	H ₂ O - Me ₂ CO (An)		
p-MeO	50	0.610±0.005	p-Me	61.6	-0.494 ^{Д, e}
H ₂ O - MeCN			H	61.6	-0.298 ^{Д, ж}
p-Me	30	0.402±0.004		70	-0.498 ^{Д, з}
	70	0.156±0.003	m-Me	61.6	-0.389 ^{Д, ж}
H	30	0.546±0.006	m-NO ₂	61.6	0.774 ^{Д, ж}
	70	0.244±0.001	p-NO ₂	40	9.728±0.057
p-Br	30	1.093±0.007		61.6	11.135±0.057
	70	0.604±0.007		70	12.281±0.103

^aСодержание органического компонента в смеси в % (объемных).
^бИзмерено в ². ^ВИзмерено в ¹⁰. ^ГУточненное значение константы.

вычисленное из 43 значений k_1 , измеренных при 6 концентрациях NaOH . Это значение кажется более правдоподобным, чем значения 2,11 и хорошо согласуется с результатами 10 . Величины $\lg k$ 6 вычислено по уравнению Аррениуса, найденному из данных 14,15 . 7 вычислено по уравнению Аррениуса, найденному из данных 14,15,17 . 3 вычислено из данных 14,16 по уравнению Аррениуса. 10 Только в этом случае гидролиз можно изучить спектрофотометрически.

ции NaOH , проходящая во всех случаях через начало координат, подтверждают бимолекулярный характер реакции и отсутствие спонтанного гидролиза в условиях эксперимента. Статистическая обработка данных выполнена на ЭВМ "Наири-С" и "Одра-1304" по программам многомерного регрессионного анализа 1,7,13 . Полученные значения k_2 с соответствующими квадратическими отклонениями приведены в табл. I, где даны также наши ранние результаты 2 для воды и смесей воды с этанолом и литературные данные 14 для водного ацетона.

Обсуждение результатов

Однопараметровые корреляции. Влияние уходящей группы на гидролиз ФА в изученных средах хорошо описывается (см. табл. 2, рис. I) уравнением

$$\lg k = \lg k_0 + \rho \bar{B}^0 \quad (4)$$

К эффекту среды на гидролиз ФА в смесях одной природы также приложим принцип ЛСЭ: удовлетворительно соблюдаются зависимости (табл. 3, рис. I-3) типа

$$\lg k(X_2) = C_0 + C_1 \lg k(X_1) \quad (5)$$

между $\lg k$ любых двух ФА в смесях одинаковой природы. Величины $\lg k$ незамещенного ФА (рис. 3) и p -метил-ФА (рис. 2) в 80%-ном диоксиде отклоняются от регрессии типа (5), если $X_1 = p\text{-NO}_2$, что может отражать неприменимость ЛСЭ в этих условиях $^{+}$. Сильная зависимость коэффициентов ρ и C_1 (рис. I-3, табл. 2, 3) уравнений (4) и (5) от состава смеси и замес-

$^{+}$ Т.к. между $\lg k$ незамещенного, p -бром- и p -метил-ФА существует хорошая корреляция типа (5) (см. табл. 3) во всем интервале изменения состава этой смеси, то можно также говорить о нарушении принципа ЛСЭ в случае p -нитро-ФА.

Таблица 2

Коэффициенты и статистики уравнения (4)
для щелочного гидролиза ФА в разных смесях^а.

среда	состав среды ^б	$\lg k_0$	ρ	n	r	s_0
H ₂ O	0	0.151 \pm 0.013	0.947 \pm 0.037	7	0.9962	0.033
H ₂ O- B -D	50	-0.095 \pm 0.026	1.353 \pm 0.067	6 ^д	0.9952	0.060
		-0.090 \pm 0.012	1.351 \pm 0.026	4 ^е	0.9996	0.021
	70	-0.205 \pm 0.024	1.569 \pm 0.051	4	0.9989	0.041
	80	-0.210 \pm 0.024	1.628 \pm 0.052	4	0.9989	0.041
H ₂ O- MeCN	30	-0.252 \pm 0.006	1.115 \pm 0.013	4	0.9998	0.010
	70	-0.604 \pm 0.019	1.335 \pm 0.040	4	0.9991	0.032
H ₂ O- -An	61.6	-0.324 \pm 0.041	1.445 \pm 0.076	5	0.9959	0.076
	70	-0.498 ^г	1.773 ^г	-	-	-
H ₂ O- -EtOH	50	0.154 \pm 0.021	1.375 \pm 0.045	4	0.9989	0.036
	90	0.193 \pm 0.030	1.733 \pm 0.063	4	0.9987	0.050

^аКонстанты \bar{b}^0 из работы¹⁸; для p-Br принято $\bar{b}^0 = 6^0$ (см.¹⁹).

^бОбъемный % органического компонента в смеси. B D - диоксан, An - ацетон. ^гРассчитано по 2 точкам. ^дС учетом всех заместителей. ^еС учетом заместителей p-Me, H, p-Br и p-NO₂.

тителя X в ФА свидетельствуют о неаддитивном влиянии среды и строения ФА на их реакционную способность в изученных смесях. Яркое подтверждение такой неаддитивности - реализация явления изопараметричности (ЯИП)^{4,6,7} в гидролизе ФА в водном диоксане (рис.1 и 2). Так, рост содержания диоксана в смеси ведет к росту к p-нитро-ФА и уменьшению к ФА с X = p-Me, H и p-Br. ЯИП наблюдается также в водном ацетоне (см.рис.1 и табл.1). Реализация ЯИП при гидролизе ФА в водном этаноле (см.рис.1) описана ранее².

Перекрестные корреляции. Согласно табл. 4, все величины $\lg k$ для ФА в смесях одной природы практически адекватно описываются перекрестным уравнением (3). Для целей сравнения использованы 2 "внутренние" шкалы S' эффекта среды, вычисленные из $\lg k$ незамещенного (рег. B, C и D) и p-нитро-ФА (рег. A-a, B-a и C-a) соответственно. Во всех регрессиях коэффициенты

b_0 и b_2 равны коэффициентам lgk_0 и ρ уравнения (4) для гидролиза ФА в воде (см. рег. В и табл. 2). Коэффициент b_3 как в рег. А-а, В-а и С-а, так и в рег. В, С и D сильно зависит, в отличие от a_3 для ЭБ³, от природы органического компонента смеси. Величины изопараметрических значений^{6,7} $\hat{\sigma}^0$ также различны, в отличие от ЭБ, где соответствующие уравнения типа (4) и (5) регрессии имеют тенденции к пересечению (см. рис. 1 и 2 в работе³) в одной точке (единое значение $\hat{\sigma}$ для смесей воды с ацетоном, диоксаном, сульфоланом и этанолом). Таким образом, величины lgk гидролиза ФА в изученных смесях не могут быть описаны одним уравнением типа (3). Это подтверждается отсутствием зависимости коэффициентов ρ урав-

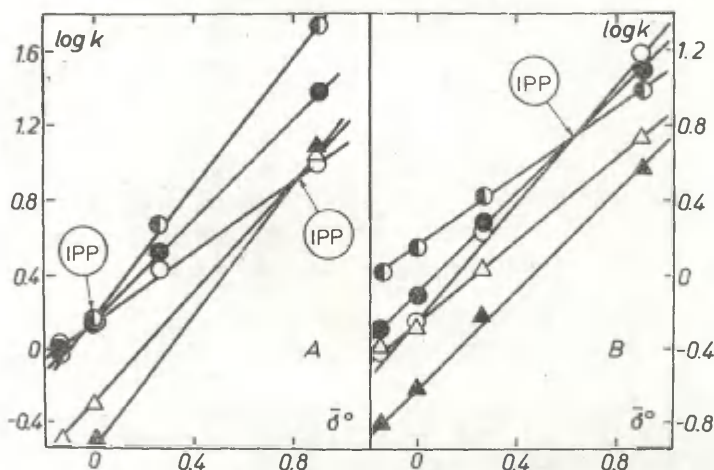


Рис. 1. Корреляции lgk_2 щелочного гидролиза ФА от $\hat{\sigma}^0$ заместителя в уходящей группе. IPP - изопараметрические точки^{6,7}. [А] - ○ - вода, ◐, ◑ - 50 и 90%-ный этанол; △ и ◐, ◑ - 61.6 и 70%-ный ацетон соответственно. [В] - ◐, ◑ - вода, ◐, ◑, △ и ◐, ◑ - 50 и 70%-ный диоксан, 30 и 70%-ный ацетонитрил соответственно.

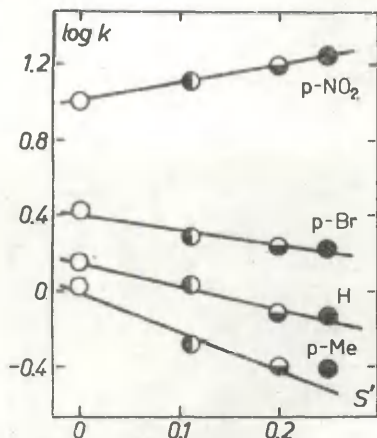


Рис.2. Зависимость $\lg k_2$ щелочного гидролиза в водно-диоксановых смесях ФА различного строения от разности $S' = \lg k(p\text{-NO}_2, j\text{-тая смесь}) - \lg k(H_2O)$. Точки \bigcirc , \bullet , \ominus и \bullet отвечают воде, 50%, 70% и 80%-ному диоксану соответственно.

нения (4) для ФА в разных средах от меры S' для этих сред, отсутствием единой для всех смесей (см. рис.4, срав. с рис.2 в работе³) зависимости типа (5) для любых двух ФА, а также отсутствием единой для всех смесей зависимости коэффициента C_I уравнения (5) от константы \bar{G}^0 заместителя X_I в ФА. Для гидролиза ЭБ эти зависимости соблюдаются³. Для объяснения различий в характере совместного влияния среды и строения на гидролиз ЭБ и ФА можно предположить, что найденные для ФА особенности такого влияния являются общими для щелочного гидролиза сложных эфиров с переменной уходящей группой. С другой стороны, можно предположить, что за "расщепление" изопараметрических точек (или различие коэффициентов b_3) в случае гидролиза ФА ответственна ароксильная уходящая группа, и расщепления может не быть в случае уходящих групп другой природы.

Термодинамическая интерпретация ЯИП. Согласно²⁰, изменение свободной энергии активации $\delta\Delta G^\ddagger$ при переходе из растворителя 1 (например, воды) в растворитель 2 (в водно-органическую смесь определенного состава) можно представить⁺ как

⁺Очевидно, что меры S и S' пропорциональны изменению свободной энергии активации в щелочном гидролизе при переходе из воды в водно-органическую смесь j -того состава: $S(S') = -\delta\Delta G^\ddagger / 2.3RT$.

Таблица 3
Коэффициенты и статистики уравнения (5)
для щелочного гидролиза фА в разных смесях

смесь	I_2	I_1	C_0	C_1	n	r	s_0
H_2O - -EtOH	H	p-NO ₂	0.17±0.07	-0.02±0.05	3	0.421	0.026 ^a
	p-Br	p-NO ₂	0.09±0.08	0.33±0.05	3	0.986	0.028
	p-Me	p-NO ₂	0.07±0.02	-0.05±0.01	3	0.957	0.008
H_2O - -D	p-NO ₂	H	1.06±0.01	-0.55±0.07	7	0.962	0.026 ^o
	p-NO ₂	H	1.06±0.01	-0.47±0.04	6	0.987	0.013 ^B
	p-NO ₂	H	1.07±0.02	-0.48±0.03	4	0.977	0.028 ^Г
	p-NO ₂	H	1.07±0.00	-0.48±0.03	3	0.998	0.008 ^Д
	p-Br	H	0.35±0.01	0.48±0.04	4	0.992	0.015 ^e
	p-Me	H	-0.15±0.02	1.04±0.08	4	0.995	0.025 ^e
H_2O - -MeCN	p-Me	H	-0.13±0.02	1.08±0.05	3	0.999	0.028
	p-Br	H	0.29±0.02	0.85±0.06	3	0.998	0.030
	p-NO ₂	H	0.91±0.01	0.55±0.03	3	0.998	0.016
H_2O -An	p-NO ₂	H	1.01±0.01	-0.14±0.02	3	0.986	0.011

^aБлагодаря $\hat{C}^0 \approx C^0(H)$, величина $k_2(H)$ практически не зависит от состава водно-этанольной смеси, см.². ^oC учетом всех данных (см. табл. I, рис. 3). ^BБез учета точки в 80%-ном диоксane. ^ГДля воды, 50-, 70- и 80%-ных смесей. ^ДИсключена точка для 80%-ной смеси. ^eДля воды, 50-, 70- и 80%-ных смесей воды с диоксaном. Исключение точки для 80%-ной смеси не улучшает качества корреляции.

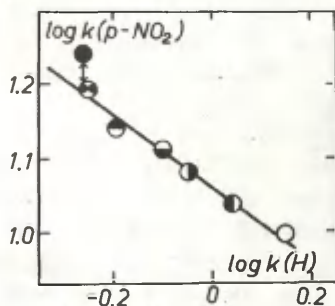


Рис. 3. Корреляция между $\lg k$ p-нитро- и незамещенного фА в различных водно-диоксановых смесях. Точки \circ , \bullet , \circ , \bullet , \bullet , \bullet и \bullet отвечают воде, 20%-, 40%-, 50%-, 60%-, 70%- и 80%-ным водно-диоксановым смесям соответственно.

Таблица 4

Коэффициенты и статистики уравнения (3) для различных водно-органических смесей

рег. смеси	b_0	b_1	b_2	b_3	n	R	S_0	$\hat{\sigma}_{\text{пл}}$
$\text{H}_2\text{O}-\text{HNO}_3$	0.15270.019	0.04470.039	0.95170.040	1.06170.082	12 ^{a, в}	0.9987	0.034	-0.04170.039
$\text{H}_2\text{O}-\text{D}$	0.15370.017	0.90270.054	0.94570.035	-1.61270.114	16 ^{в, о}	0.9989	0.030	0.56070.054
$\text{H}_2\text{O}-\text{D}$	0.15370.015	0.91470.056	0.94970.032	-1.55570.119	12 ^{в, г}	0.9991	0.027	0.58870.056
$\text{H}_2\text{O}-\text{D}$	0.13070.024	-1.55270.143	0.98070.051	2.82770.304	16 ^{а, о}	0.9976	0.045	0.54970.143
$\text{H}_2\text{O}-\text{C-в-Месн}$	0.16170.012	1.00070.024	0.93270.026	-0.50770.051	12 ^в	0.9994	0.022	1.97270.024
$\text{H}_2\text{O}-\text{D}$	0.17170.016	1.80670.056	0.92970.033	-0.91070.119	12 ^а	0.9990	0.028	1.98570.056
$\text{H}_2\text{O}-\text{D}$	0.16170.009	0.99970.022	0.94070.018	-1.25270.042	10 ^{в, д}	0.9998	0.015	0.79970.022
H_2O	0.15170.013	-	0.94770.037	-	7 ^е	0.9962	0.033	-

Мера $\hat{\sigma}_{\text{пл}}$ влияния среды определена как $\hat{\sigma}_{\text{пл}} = 1/g_k(p-\text{H}_2\text{O}, j\text{-тая среда}) - 1/g_k(p-\text{H}_2\text{O}, \text{H}_2\text{O})$. $\hat{\sigma}_{\text{пл}}$ учетом всех значений $1/g_k$ в воде, 50-, 70- и 80%-ных смесях. Мера среды $\hat{\sigma}_{\text{пл}}$ вычислена как $\hat{\sigma}_{\text{пл}} = 1/g_k(\text{H}, j\text{-тая среда}) - 1/g_k(\text{H}, \text{H}_2\text{O})$. Без учета значимо не отклоняющихся от предыдущей регрессии значений $1/g_k$ в 80%-ном диоксиде. Исключена значимо отклоняющаяся точка для м-нитрата в 61.6%-ном щелочном. Дана для сравнения; см. табл. 2. Показатели $\hat{\sigma}_{\text{пл}}$ и $\hat{\sigma}_{\text{пл}}$ см. табл. 2. Эта регрессия отличается от приведенной в ² из-за различий в шкалах констант $\hat{\sigma}_{\text{пл}}$. Вычислено как $\hat{\sigma}_{\text{пл}} = b_1/b_3$. Принято, что $\hat{\sigma}_{\text{пл}}(b_1) \propto \hat{\sigma}_{\text{пл}}(b_3)$.

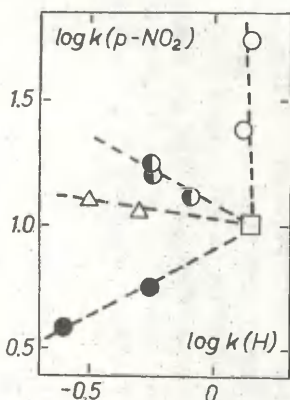


Рис.4. Отсутствие единой корреляции (сравн. с рис.2 в работе³) между $\lg k$ *p*-нитро- и незамещенного ФА в воде и различных водно-органических смесях. Точки \square , \circ , \bullet , \triangle и \bullet отвечают воде и смесям воды с этанолом, диоксаном, ацетоном и ацетонитрилом соответственно.

$$\begin{aligned} \delta \Delta G^\ddagger &= -2.3RT \lg(k_2/k_1) = -2.3RT \delta_M \lg k = \\ &= \Delta G_t^\circ(\text{Tr}) - \Delta G_t^\circ(\text{Rts}) \end{aligned} \quad (7)$$

разность свободных энергий переноса ΔG_t° переходного состояния (Tr) и реагентов (Rts) из растворителя 1 в растворитель 2, если допустить, что реагенты и переходное состояние в данной реакции находятся²⁰ в термическом и квазихимическом равновесии. Между величинами $\Delta G_t^\circ(\text{Tr})$ и $\Delta G_t^\circ(\text{Rts})$ возможны 3 варианта соотношения (рис.5):

а) $\Delta G_t^\circ(\text{Tr}) > \Delta G_t^\circ(\text{Rts})$,

равносильное неравенству $\lg k_2 < \lg k_1$, т.е., замедлению реакции при замене растворителя (рис.5,а).

в) $\Delta G_t^\circ(\text{Tr}) = \Delta G_t^\circ(\text{Rts})$,

при этом $\lg k_2 = \lg k_1$ и скорость реакции не зависит от среды (рис.5,в).

с) $\Delta G_t^\circ(\text{Tr}) < \Delta G_t^\circ(\text{Rts})$,

равносильное неравенству $\lg k_2 > \lg k_1$, т.е. ускорению реакции при замене растворителя (рис.5,с).

В щелочном гидролизе сложных эфиров величины $\Delta G_t^\circ(\text{Tr})$ и $\Delta G_t^\circ(\text{Rts})$, а, следовательно, и соотношение между ними, зависят от строения заместителей, изменение структуры которых может привести к изменению этого соотношения. Действительно, при гидролизе ФА реализация ЯИП ($\delta_M \lg k = 0$) для



Рис.5. Схематическая иллюстрация термодинамической интерпретации ЯИП в рамках соотношения (7). Кривые 1 и 2 отвечают профилю изменения свободной энергии активации в растворителях 1 и 2. (а) Замедление реакции при замене растворителя ($\bar{G} < \bar{G}^0$), т.к. $\Delta G_{\ddagger}^{\circ}(\text{Rts}) < \Delta G_{\ddagger}^{\circ}(\text{Tr})$. (в). Независимость скорости реакции от среды ($\bar{G} = \bar{G}^0$), т.к. $\Delta G_{\ddagger}^{\circ}(\text{Rts}) = \Delta G_{\ddagger}^{\circ}(\text{Tr})$. (с). Ускорение реакции при замене растворителя ($\bar{G} > \bar{G}^0$), т.к. $\Delta G_{\ddagger}^{\circ}(\text{Rts}) > \Delta G_{\ddagger}^{\circ}(\text{Tr})$. Указанные соотношения не зависят от взаимного расположения кривых 1 и 2.

конкретного заместителя является результатом соблюдения для соответствующего эфира условия (в), т.е. равенства свободных энергий активации соединения в двух (или более) средах. Условие (а) выполняется при таких заместителях, эффект которых меньше соответствующего изопараметрического значения ($\bar{G} < \bar{G}^0$) – например, ЭВ³ в рассмотренных смесях, кроме водного DMSO или ФА с $\bar{G}^0 < \bar{G}^0$ в соответствующих средах; см. рис.1). При этом величина $\delta\Delta G^{\ddagger}$ или S контролируется преимущественным изменением под влиянием замены растворителя свободной энергии переходного состояния. Условие (с) выполняется для таких заместителей, эффект которых больше соответствующего изопараметрического значения ($\bar{G} > \bar{G}^0$; например, ФА с $\bar{G}^0 > \bar{G}^0$ в соответствующих средах; см.рис.1). В этом случае величина $\delta\Delta G^{\ddagger}$ или S контролируется преимущественным изменением при замене растворителя свободной энергии реагентов. Таким образом, увеличение акцепторной силы заместителя

при гидролизе ФА ведет к постепенному переходу от ситуации (а) к (в) и далее к (с) с обращением эффекта среды на константу скорости реакции.

ЯИП с точки зрения принципа ЛСЭ. Согласно уравнениям (I) и (3), общее изменение свободной энергии $\Delta\Delta G_{\text{tot}}$ в реакции гидролиза ФА и ЭБ можно представить как сумму структурных и сольватационных вкладов

$$\Delta\Delta G_{\text{tot}} = \Delta\Delta G_{\text{st}} + \Delta\Delta G_{\text{sol}} \quad (8)$$

Вклад $\Delta\Delta G_{\text{sol}}$ состоит в свою очередь из двух антибатно изменяющихся частей (см. табл. 4 и работу³): части, зависящей от природы заместителя, и структурно независимой части. В уравнениях (I) и (3) им отвечают вклады $a_1 S$ ($b_1 S'$) и $a_3 \bar{S}$ ($b_3 \bar{S}'$) соответственно. Следует заметить, что в случае гидролиза ЭБ $S < 0$ и $a_3 < 0$, тогда как для ФА S' и b_3 положительны, когда S' вычислено из данных для соединения с $\bar{S}^0 > \hat{S}^0$, и отрицательны в противоположной ситуации. Реализация ЯИП, т.е. независимость $\lg k$ от состава среды ($\Delta\Delta G_{\text{sol}} = 0$) будет наблюдаться при таком заместителе, при котором $b_1 S'$ и $b_3 \bar{S}'$ (или $a_1 S$ и $a_3 \bar{S}$) равны и противоположны по знаку. В этом случае $\bar{S}^0(\bar{S}) = \hat{S}^0(\hat{S}) = -b_1/b_3 (-a_1/a_3)$. При заместителях с $\bar{S}^0(\bar{S}) > \hat{S}^0(\hat{S})$ независимый от заместителя вклад в $\Delta\Delta G_{\text{sol}}$ ($-2.3RTa_1 S$ или $-2.3RTb_1 S'$) является доминирующим и определяет характер зависимости $\lg k$ от среды. При заместителях с $\bar{S}^0(\bar{S}) < \hat{S}^0(\hat{S})$ доминирующим в $\Delta\Delta G_{\text{sol}}$ является вклад, зависящий от природы заместителя, и им определяется характер зависимости $\lg k$ от среды. Такая ситуация реализуется при гидролизе ЭБ в смесях воды с этанолом, диоксаном, ацетоном и сульфоланом и при гидролизе ФА в водном ацетонитриле. При гидролизе ФА в смесях воды с этанолом, диоксаном и ацетоном с ростом акцепторной силы заместителя в уходящей группе происходит постепенное изменение соотношения двух антибатных составляющих в $\Delta\Delta G_{\text{sol}}$, приводящее к изменению контроля этого вклада при переходе от $\bar{S}^0 < \hat{S}^0$ к $\bar{S}^0 > \hat{S}^0$ и обращению характера влияния среды на $\lg k$.

Несмотря на различия в характере совместного влия-

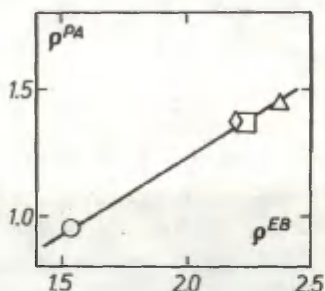


Рис.6. Линейная зависимость между величинами ρ уравнений Гаммета-Тафта и Гаммета для щелочного гидролиза ФА и ЭБ в средах одного состава (○ - вода, ◇ - 50%-ный этанол, □ - 50%-ный диоксан, и △ - 61.6%-ный ацетон).

ния факторов строения и среды на щелочной гидролиз ФА и ЭБ, между величинами $\rho^{ФА}$ и $\rho^{ЭБ}$ уравнений Гаммета-Тафта и Гаммета для гидролиза этих соединений в смесях одного состава существует превосходная корреляция (рис.6), проходящая через начало координат

$$\rho^{ФА} = (0.620 \pm 0.004) \rho^{ЭБ} \quad (9)$$

$n = 4 \quad r = 0.9999 \quad s_0 = 0.019$

Эффекты строения кислотной и спиртовой частей молекул сложных эфиров на их щелочной гидролиз независимы²¹⁻²³. Поэтому угловой коэффициент регрессии (9) равен коэффициенту проводимости Z_0 эффекта заместителя Ar уходящей группы OAr через эфирный атом кислорода и свидетельствует о его независимости от среды.

В рамках уравнений (1) и (3) необходимым и достаточным условием существования линейности (9) является единая для всех рассмотренных смесей линейная зависимость между величинами $a_3 s^{ЭБ}$ и $b_3 s^{ФА}$, т.е. в конечном счете пропорциональность между структурными вкладами в изменение свободной энергии сольватации $\Delta\Delta G_{sol}$ в этих процессах. Учитывая зависимость (9), из уравнения (3) следует, что lgk щелочного гидролиза ФА в воде и ее смесях с этанолом, диоксаном и ацетоном должны описываться едиными уравнениями

⁺Сами меры $s^{ЭБ}$ и $s^{ФА}$ линейны только в пределах смеси одной природы.

$$lgk = b_0 + b_1 S_{\Phi A} + b_2 \bar{b}^o + d S^{\Phi B} \bar{b}^o \quad (I0)$$

$$lgk = b_0 + b_1 S_{\Phi A} + Z_o \rho^{\Phi B} \bar{b}^o \quad (II)$$

где $d = Z_o a_3$. Соответствующие им (табл.5) регрессии отличаются высокими показателями, а их коэффициенты совпадают со своими теоретическими значениями. Уравнения (I0) и (II) предполагают, что структурно независимая и зависящая от заместителя составляющие вклада $\Delta\Delta G_{sol}$ в общее изменение свободной энергии при гидролизе ΦA в целом по-разному зависят от среды, будучи пропорциональными в пределах смеси одной природы.

Таблица 5

Коэффициенты и статистики уравнений (I0) и (II) для щелочного гидролиза ΦA^a

урав.	b_0	b_1	b_2	$d (Z_o)$	n	R	S_o
(I0)	0.1457 0.010	0.9377 0.054	0.9807 0.047	-0.3697 0.049	20	0.9970	0.045
(II)	0.1527 0.005	0.9737 0.032	—	0.6217 0.007	19 ^б	0.9990	0.025

^aДля lgk ΦA в воде, 50%-ном этаноле, 50%-ном диоксане и 61.6%-ном ацетоне (см.табл.1). ^бИсключена из-за значимого отклонения точка для м-нитро- ΦA в водном ацетоне.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Истомин Б.И., Финкельштейн Б.Л., Сухоруков Ю.И., Донских В.И., этот журнал, 14, 492 (1977)
2. Истомин Б.И., Елисеева Г.Д., Финкельштейн Б.Л., этот журнал, 15, 525(1978).
3. Истомин Б.И., Баженов Б.Н., Елисеева Г.Д., Финкельштейн Б.Л., этот журнал, 16, 187 (1979)
4. Пальм В.А., Основы количественной теории органических реакций, "Химия", Ленинград, 1977.
5. Leffler J.E., Grunwald E., Rates and Equilibria of Organic Reactions, J.Wiley and Sons, Inc., New York, 1963.
6. Пальм В.А., Истомин Б.И., этот журнал, 6, 427 (1969).
7. Истомин Б.И., Пивоваров С.А., Селиванов В.Ф., Гидаспов Б.Н., Истомина С.Н., этот журнал, 12, 289 (1975).

8. Финкельштейн Б.Л., Сухоруков Д.И., Пивоваров С.А., Донских В.И., Истомин Б.И., этот журнал, 13, 358 (1976).
9. Истомин Б.И., Сухоруков Д.И., Сухорукова Н.А., Финкельштейн Б.Л., этот журнал, 14, 476 (1977).
10. Истомин Б.И., Пальм В.А., Нуммерт В.М., этот журнал, 10, 609 (1973).
11. Финкельштейн Б.Л., Сухоруков Д.И., Истомин Б.И., этот журнал, 14, 187 (1977).
12. Гордон А., Форд Р., Спутник химика, "Мир", М., 1976; Вайсбергер А. и др., Органические растворители, "Иностранная литература", М., 1958.
13. Дрейпер Н., Смит Г., Прикладной регрессионный анализ, "Статистика", М., 1973.
14. Таблицы констант скорости и равновесия гетеролитических органических реакций, том I, полутом 2, под ред. В.А.Пальма, ВИНТИ, М., 1975.
15. Tommila B., Hinshelwood C.N., J.Chem.Soc., 1801(1938).
16. Evans C.G., Thomas J.D.R., J.Chem.Soc., B, 1502(1971).
17. Ryan J.J., Humfrey A.A., J.Chem.Soc., B, 842(1966).
18. Маремяэ В.Н., Пальм В.А., этот журнал, 1, 52, 85 (1965).
19. Иданов Д.А., Минкин В.И., Корреляционный анализ в органической химии, издат. Ростовского университета, 1966.
20. Abraham M., Prog. Phys. Org. Chem., 11, 1-88 (1977).
21. Kirsch G.F., Clewell W., Simon A., J.Org.Chem., 33, 127(1968).
22. Hancock O.K., Falls O.P., J.Am.Chem.Soc., 83, 4214(1961).
23. Богатков С.В., этот журнал, 14, 159 (1977);
Докторская диссертация, МГУ, М., 1976.

Сравнительное изучение реакций нуклеофильного замещения при фосфорильной и карбонильной группах. 7. Аддитивное влияние заместителей в кислотной и спиртовой частях на щелочной гидролиз эфиров карбоновых кислот

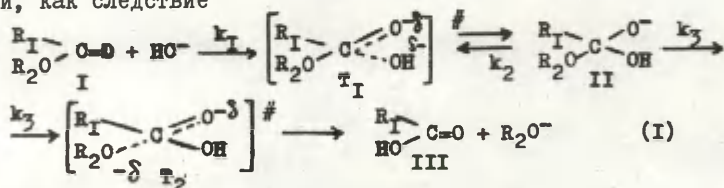
Б.И.Истомин, Б.Л.Финкельштейн, Г.Д.Елисеева

Институт нефте- и углехимического синтеза при Иркутском государственном университете им. А.А.Жданова, а/я 1665, Иркутск, 664033

Поступило 15 апреля 1979 г.

Анализ литературных данных по кинетике щелочного гидролиза в воде при 25°C эфиров $R_1C(O)OR_2$ с алифатическими, электроотрицательными и ароматическими заместителями R_1 и R_2 показал аддитивное влияние строения ацильной и уходящей групп на этот процесс. Анализ осуществлён с использованием "внутренних" мер влияния факторов строения R_1 и OR_2 . В рамках механизма $V_{AC}2$ для рассмотренного процесса полученный результат хорошо согласуется с гипотезой о лимитирующем характере присоединения аниона HO^- к карбонильной группе.

Щелочной гидролиз эфиров $R_1C(O)OR_2$ - одна из наиболее изученных реакций нуклеофильного замещения при карбонильном атоме углерода¹⁻⁷. Считается, что эта реакция протекает^{2,4,6,7} по механизму $V_{AC}2$ через интермедиат II, а определяющей скоростью стадией является присоединение⁴ HO^- и, как следствие



$$k_{\text{набл.}} = k_I \quad (2)$$

Это согласуется с хорошей применимостью принципа ЛСЭ к влиянию на $k_{\text{набл.}}$ заместителей R_I^{10} и $R_2^{8,9,11}$. Показано^{8,9} также, что эти заместители влияют аддитивно на $k_{\text{набл.}}$. Последний результат, полученный при анализе узких реакционных серий, нельзя, однако, считать общим.

Цель этой работы — попытка более общего решения вопроса о характере взаимного влияния R_I и R_2 путём применения ППЛ¹² к возможно более широкому фактическому материалу по щелочному гидролизу эфиров $R_I\text{C(O)OR}_2$ с алкильными, электроотрицательными и ароматическими группами R_I и R_2 и $R_I=\text{H}$.

При неаддитивном влиянии R_I и R_2 на изменение свободной энергии в процессе (I), величины $\lg k_{\text{набл.}}$ щелочного гидролиза эфиров $R_I\text{C(O)OR}_2$ при 25°C в воде должны описываться, в согласии с ППЛ¹², уравнением

$$\lg k_{\text{набл.}} = a_0 + a_1 X_I + a_2 X_2 + a_3 X_I X_2 \quad (3)$$

где X_I и X_2 — меры влияния строения R_I и R_2 на процесс. Примем за стандартный процесс гидролиз этилацетата в воде при 25°C. В таком случае, согласно ППЛ, меры X_I и X_2 определяются как

$$X_I = \lg k(R_I\text{C(O)OEt}) - \lg k(\text{MeC(O)OEt}) \quad (4)$$

$$X_2 = \lg k(\text{MeC(O)OR}_2) - \lg k(\text{MeC(O)OEt}) \quad (5)$$

Эти "внутренние" шкалы налагают на коэффициенты $a_0 + a_2$ уравнения (3) такие ограничения¹²: $a_0 = \lg k(\text{MeC(O)OEt}) = -0.96$ (см.⁵) и $a_1 = a_2 = 1.00$. Численные значения X_I и X_2 для различных R_I и R_2 вычислены из экспериментальных данных⁵ (таблица 2). При наличии⁵ нескольких близких значений $\lg k$ для одного эфира в расчётах использовано их арифметическое среднее.

Результаты регрессионного анализа в рамках уравнения (3) величин⁵ $\lg k_{\text{набл.}}$ щелочного гидролиза в воде при 25°C для 105 различных эфиров даны в таблице I. Эти эфиры являются комбинациями 21 заместителя R_I и 18 заместителей R_2 из таблицы 2, причём лишь 25 из анализируемых значений $\lg k$ были использованы для расчёта X_I и X_2 .

Таблица I
Коэффициенты и статистики уравнения^a (3)

Коэффициенты и статистики	Рег. I	Рег. 2
a_0	-0.968+0.002	-0.970+0.002
a_1	1.002+0.003	1.006+0.002
a_2	1.015+0.008	1.015+0.009
a_3	0.025+0.013	—
n_B	96	96
n_0	105	105
R	0.9996	0.9996
S_0	0.035	0.033

^aИспользованы значения $\lg k_{набл.}^{25}$ для эфиров $R_1C(O)OR_2$ с:
 $R_2 = 2, R_1 = 6, 11, 13, 17-19, 22, 23, 25, 26, 45-47$; $R_2 =$
 $= 3, R_1 = 1, 5, 9, 14-16$; $R_2 = 4, R_1 = 1-3, 5, 11, 22, 23,$
 26 ; $R_2 = 5, R_1 = 1, 3-5, 22, 23, 26, 27, 34$; $R_2 = 6, R_1 =$
 $= 1-5, 22, 23, 26, 27$; $R_2 = 7, R_1 = 2$; $R_2 = 12, R_1 = 2-5,$
 $22, 23, 26$; $R_2 = 28, R_1 = 2, 22, 23, 26$; $R_2 = 29, R_1 = 2-5,$
 $22, 23$; $R_2 = 30, R_1 = 2-5, 22, 23, 26$; $R_2 = 31, R_1 = 2-4, 23$;
 $R_2 = 32, R_1 = 2-5, 22, 23, 26$; $R_2 = 33, R_1 = 2-5, 22, 23, 26$;
 $R_2 = 34, R_1 = 2, 34$; $R_2 = 35, R_1 = 2$; $R_2 = 38, R_1 = 2$; $R_2 =$
 $= 43, R_1 = 2, 34$; $R_2 = 44, R_1 = 2, 34$.

Нумерация заместителей R_1 и R_2 соответствует табл. 2. ⁰Начальное число точек. ^BЧисло точек, оставшихся после исключения значимых отклонений. ^ГИсключены из-за значимых отклонений точки для соединений $OC(O)(CH_2)_2C(O)OMe, CH_3OCH_2C(O)OPr-n,$
 $PhCH_2C(O)OMe, i-PrC(O)OPr-1, HO(CH_2)_2C(O)OPr-1, PhC(O)OPr-1,$
 $CH_3OCH_2C(O)OPr-1, NOCH_2C(O)OPr-1, HO(O)OPr-1$.

Рег. I этой таблицы указывает на практическую адекватность описания экспериментальных данных ($R > 0.999$ и $S_0 \approx \approx 0.03$ лог. ед.), равенство вычисленных значений $a_0 + a_2$ их математическим ожиданиям и фактическую незначимость

коэффициента a_3 . Исключение вклада $a_3X_1X_2$ не ухудшает качества описания (рег. 2) и не вызывает смещенности оценок $a_0 + a_2$, что свидетельствует о истинной незначимости a_3 . Стандарт регрессии 2 отвечает примерно 6%-ной точности опи-

сания величин $\lg k_{\text{набл.}}$. От рег. I и 2 значимо отклоняются (см. рис. I) точки для $\text{OC(O)(CH}_2)_2\text{C(O)OMe}$, $\text{PhCH}_2\text{C(O)OMe}$, а также $i\text{-PrC(O)OPr-i}$, и $\text{HO(CH}_2)_2\text{CC(O)OPr-i}$. Отклонение последних точек можно было бы объяснить нарушением аддитивности при α -разветвлённых заместителях R_1 и R_2 из-за дополнительных стерических взаимодействий между ними. Подтверждение этой гипотезы можно усмотреть в том, что от рег. I и 2 отклоняются незначительно, но статистически значимо величины $\lg k$ для эфиров с уходящей группой OPr-i и $R_1 = \text{CH}_3\text{OCH}_2$, Ph , HOCH_2 и H . Однако, с другой стороны, эти регрессии хорошо описывают значения $\lg k$ 23 других эфиров с α -разветвлёнными R_1 и R_2 , а отклонение точек для эфиров $i\text{-PrC(O)OPr-i}$ и $\text{HO(CH}_2)_2\text{CC(O)OPr-i}$ от рег. I и 2 (см. рис. I) одинаковы. Поэтому гипотеза о возможном нарушении аддитивности при α -разветвлении групп R_1 и R_2 требует специальной проверки. Следовательно эффекты строения на щелочной гидролиз эфиров $R_1\text{C(O)OR}_2$ алкильных, электроотрицательных и ароматических заместителей R_1 и R_2 являются взаимно независимыми^{*}.

Графическая иллюстрация найденной аддитивности представлена на рис. I в виде вытекающей из уравнения (3) при $a_3 = 0$ линейной зависимости $\lg k$ эфиров $R_1\text{C(O)OR}_2$ от суммы $\lg k$ для эфиров $R_1\text{C(O)OBt}$ и MeC(O)OR_2 с теми же R_1 и R_2 . Точки для различных эфиров с алкильными, электроотрицательными и ароматическими группами R_1 и R_2 хорошо ложатся на теоретическую прямую с наклоном 1.00 и отрезком ординаты, равным $-\lg k(\text{MeC(O)OBt}) = 0.96$. Статистическая обработка величин $\lg k(R_1\text{C(O)OR}_2)$ как функции от этой суммы привела к уравнению регрессии

$$\lg k(R_1\text{C(O)OR}_2) = (0.968 \pm 0.007) + \\ + (1.009 \pm 0.005) [\lg k(R_1\text{C(O)OBt}) + \lg k(\text{MeC(O)OR}_2)] \quad (6)$$

$n = 96 \quad r = 0.9996 \quad s_0 = 0.046$

свободный член которой совпадает с $-\lg k(\text{MeC(O)OBt})$, а наклон не отличается от 1.00. От этой регрессии значимо отклоняются^{*} по крайней мере в тех случаях, когда оба эти заместителя не являются α -разветвлёнными, что не распространяется однако на арильные группы R_1 и R_2 , т.к. соответствующие таким эфирам $\lg k$ хорошо описываются рег. I и 2; также см.⁸.

няются точки для эфиров (ср. с табл. I) $^{-}\text{OC}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OMe}$, $\text{PhCH}_2\text{C}(\text{O})\text{OMe}$, $i\text{-PrC}(\text{O})\text{OPr-i}$, $\text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{CC}(\text{O})\text{OPr-i}$, $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{C}(\text{O})\text{OPr-i}$, $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{C}(\text{O})\text{OPr-n}$, $\text{PhC}(\text{O})\text{OPr-i}$ и $\text{HC}(\text{O})\text{OPr-i}$, причем значительные отклонения наблюдаются только для 4^х первых эфиров (см. рис. I).

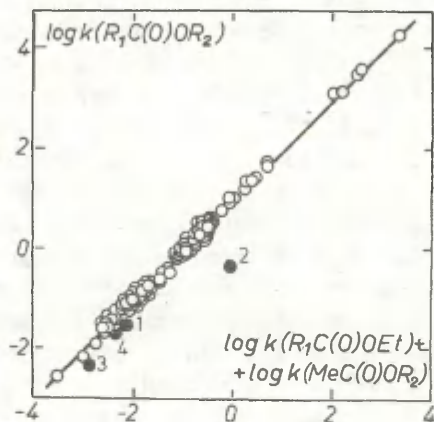


Рис. I. Иллюстрация независимости эффектов строения ацильной и уходящей групп на щелочной гидролиз сложных эфиров $\text{R}_1\text{C}(\text{O})\text{OR}_2$: линейная зависимость $\lg k^{25}$ в воде для эфиров $\text{R}_1\text{C}(\text{O})\text{OR}_2$ от суммы $\lg k^{25}$ в воде для эфиров $\text{R}_1\text{C}(\text{O})\text{OEt}$ и $\text{MeC}(\text{O})\text{OR}_2$. Чёрные точки отвечают максимальным отклонениям (см. текст) и соответствуют эфирам $^{-}\text{OC}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OMe}$ (1), $\text{PhCH}_2\text{C}(\text{O})\text{OMe}$ (2), $i\text{-PrC}(\text{O})\text{OPr-i}$ (3), $\text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{CC}(\text{O})\text{OPr-i}$ (4).

Полученные результаты позволяют выдвинуть гипотезу об единстве, по крайней мере в воде, детального механизма реакции щелочного гидролиза для описываемых найденными регрессиями сложных эфиров. Причиной отсутствия эффекта взаимодействия факторов строения ацильной и спиртовой частей в щелочном гидролизе сложных эфиров может быть его равенство

в исходном и переходном состояниях определяющей скорость процесса стадии, либо его отсутствие в том и другом случаях. Последнее мало вероятно по причине неаддитивности^{12,13} энергетических характеристик органических соединений, тогда как равенство эффектов взаимодействия между R_1 и R_2 в исходном I (см. схему (I)) и переходном T_1 состояниях можно объяснить, предположив, вслед за⁴, реализацию условия(2), и, допустив, что "завязывание" связи $C(O) \cdots \cdots OH^-$ происходит за счёт разрыва \overline{A} -связи карбонильной группы и мало сказывается на взаимодействии между R_1 и R_2 .

Допустив, что определяющий скорость стадией является распад промежуточного соединения II, мы должны предположить между II и III такое переходное состояние, отличное от T_2 , которое обеспечивало бы равенство эффектов взаимодействия между R_1 и R_2 в промежуточном соединении и этом переходном состоянии. Это представляется затруднительным, т.к. отщеплению группы OR_2 должно предшествовать ослабление ее связи с реакционным центром в этом переходном состоянии с изменением вклада в его свободную энергию взаимодействия между R_1 и R_2 по сравнению с таковым в свободной энергии II. Как результат такого различия в уравнении(3) должен быть значим перекрёстный член.

Следует заметить, что значимое отклонение величин $\lg k$ для эфиров с α -разветвлёнными R_1 и R_2 не является аргументом в пользу неаддитивности всех эффектов R_1 и R_2 , т.к. стерическое взаимодействие вообще является, по-видимому, неаддитивным^{12,13} и может искажать аддитивность электронных эффектов групп R_1 и R_2 . Строгую проверку характера взаимного электронного влияния этих заместителей на щелочной гидролиз следовало бы проводить, рассматривая только изостерные группы R_1 и R_2 , различающиеся по способности к индукционному и резонансному взаимодействиям, как это было сделано, например, в в работе⁸, где аддитивное влияние строения кислотной и спиртовой частей показано на примере щелочного гидролиза серии $\Delta rC(O)O\Delta r$.

В работах⁹ найдена аддитивность эффектов R_1 и R_2 на гидролиз сложных эфиров в воде и в водно-этанольных смесях, в

работе⁸ это найдено для реакции в водном ацетонитриле. Нами независимость эффектов групп R_1 и R_2 на $\lg k_{\text{набл.}}$ показана в воде. Следует поэтому считать, что аддитивный характер влияния групп R_1 и R_2 должен наблюдаться при щелочном гидролизе эфиров $R_1C(O)OR_2$ в любых средах (водно-органических смесях).

Если гипотеза⁴ о лимитирующей стадии процесса щелочного гидролиза эфиров $R_1C(O)OR_2$ верна, то из схемы(I) следует вывод о том, что заместители R_1 и R_2O должны быть эквивалентны* по их действию на реакционную способность группы $>C=O$ молекулы эфира в его реакции с анионом HO^- . В таком случае между реакциями присоединения OH^- к кетонам и альдегидам и щелочным гидролизом сложных эфиров можно ожидать большой аналогии с точки зрения эффектов заместителя на эти процессы, как то имеет место¹⁵ в равновесных процессах гидратации кетонов, альдегидов и амидов.

Факт в пользу гипотезы равного индукционного влияния двух групп R_1 и OR_2 на щелочной гидролиз сложных эфиров карбоновых кислот можно усмотреть в соотношении коэффициентов ρ уравнений Гаммета-Тафта для гидролиза фенилацетатов и бис-*m, p*-замещённых ариловых эфиров $ArOC(O)OAr$ ¹⁸ в 50%-ном (v/v) водном диоксане. Для гидролиза фенилацетатов в этой среде при 25°C $\rho_{\text{ФА}}$ равно¹⁷ 1.353 ± 0.067 . Для гидролиза** карбонатов уравнение Гаммета-Тафта должно иметь вид

$$\lg k(ArOC(O)OAr) = \lg k(PhOC(O)OPh) + (\rho_1 + \rho_2) \sigma^\circ \quad (7)$$

где ρ_1 и ρ_2 - чувствительности реакции к электронным эффектам уходящей и остающейся ароксильных групп. В силу вы-
т.е. эта реакция должна быть одинаково или практически одинаково чувствительна к индукционному эффекту заместителей R_1 и OR_2 ($\rho_{R_1}^ \cong \rho_{OR_2}^*$), к их стерическому эффекту ($\delta_{R_1}^* \cong \delta_{OR_2}^*$) и к резонансному влиянию этих групп, как то имеет место¹⁴ для различных заместителей X_1 и X_2 в случае диссоциации кислот $X_1X_2P(O)OH$.

*Скорость этой реакции определяется отщеплением первой ароксильной группы карбоната; образующийся моноанион неустойчив и распадается с большой скоростью.

Таблица 2

Меры X_1 и X_2 влияния строения заместителей
 R_1 и R_2 на щелочной гидролиз эфиров

№	Заместитель	X_1^a	X_2^b	№	Заместитель	X_1^a	X_2^b
1	H	2.37		25	CH_2NH_2	0.77	
2	Me	0.00	0.22	26	$\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$	0.95	
3	Et	-0.07	0.00	27	$\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$	-0.03	
4	n-Pr	-0.32	-0.05	28	$(\text{CH}_2)_2\text{Cl}$		0.52
5	i-Pr	-0.43	-0.64	29	$(\text{CH}_2)_2\text{OCH}_3$		0.28
6	n-Bu	-0.35	-0.10	30	$(\text{CH}_2)_2\text{OC}_2\text{H}_5$		0.27
7	i-Bu	-0.91	-0.14 ^B	31	$(\text{CH}_2)_2\text{OC}_4\text{H}_9$		0.25
8	s-Bu		-0.76 ^B	32	$(\text{CH}_2)_3\text{Cl}$		0.19
9	t-Bu	-1.62	-1.78	33	$(\text{CH}_2)_3\text{OCH}_3$		0.06
10	Am		-0.15	34	Ph	-0.52	1.12
11	tr-CH=CHCH_3	-0.93		35	4-Me ϕ	-0.73	1.02
12	$\text{CH}_2\text{CH=CH}_2$		-0.19	36	3-Me ϕ		1.03
13	COCH_3	3.86		37	3-Cl ϕ	0.05	
14	CH_2F	2.15		38	4-Cl ϕ	-0.19	1.30
15	CHF_2	4.43		39	4-Br ϕ	-0.16	1.39
16	CF_3	5.22		40	4-MeO ϕ	-0.96	1.05
17	CH_2Cl	2.38		41	3-NH $_2\phi$	-0.62	
18	CHCl_2	3.69		42	4-NH $_2\phi$	-1.54	
19	CCl_3	4.26		43	3-NO $_2\phi$	0.56	1.86
20	CH_2Br	2.50		44	4-NO $_2\phi$	0.64	1.96
21	CHBr_2	3.27		45	$(\text{CH}_2)_2\text{COO}^-$	-0.46	
22	CH_2OH	1.03		46	CH_2COO^-	-0.76	
23	CH_2OCH_3	1.12	0.66	47	PhCH_2	0.40	
24	$\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$	1.29					

^aВычислено из данных⁵ по уравнению(4).

^bВычислено из данных⁵ по уравнению(5).

^BЗначение $\lg k^{25}$ вычислено по уравнению Аррениуса из приведённой в компиляции⁵ температурной зависимости.

сказанной ранее гипотезы, в уравнении(7) величины ρ_1 и ρ_2 должны быть равны между собой. Они должны быть также равны $\rho^{\Phi A}$ в силу независимости действия R_1 и R_2 на щелочной гидролиз сложных эфиров. Действительно, для гидролиза эфиров угольной кислоты¹⁸ мы нашли корреляцию (при 20°C*)

$$\lg k(\text{ArOC(O)OAr}) = (-0.070 \pm 0.061) + (2.784 \pm 0.181) \bar{\sigma}^0 \quad (8)$$

$$n = 10 \quad r = 0.984 \quad s_0 = 0.163$$

угловой коэффициент которой в 2 раза больше $\rho^{\Phi A}$, что подтверждает равенство ρ_1 и ρ_2 в уравнении(7). Более строгую проверку гипотезы эквивалентности индукционного эффекта групп R_1 и OR_2 в щелочном гидролизе $R_1C(O)OR_2$ можно было бы осуществить на серии $\text{Ar-CH}_2C(O)OAr$, в которой группы R_1 и R_2 изостерны. Однако эта серия, насколько нам известно, экспериментально не изучена (см. компиляцию данных в⁵).

* Величина $\rho^{\Phi A}$ практически не зависит от температуры.¹⁹

ЛИТЕРАТУРА

1. Ингольд К., Теоретические основы органической химии, гл.15, "Мир", М., 1973
2. Бендер М., Механизмы катализа нуклеофильных реакций производных карбоновых кислот, "Мир", М., 1964
3. Gould E.S., Mechanism and Structure in Organic Chemistry, Chap.9, Holt, Rinehart and Wistan, New York, 1959
4. Ritchie C., J.Am.Chem.Soc., 97, 1170 (1975)
5. Таблицы констант скорости и равновесия гетеролитических органических реакций, т.1, полутом 2, под ред. В.А.Пальма, Изд. ВИНТИ АН СССР, М., 1975
6. Дженкс У., Катализ в химии и энзимологии, "Мир", М., 1973
7. Isaacs H.S., Reactive Intermediates in Organic Chemistry, Chap.8, J.Willey & Sons, 1974
8. Kirsch J.F., Clewell W., Simon A., J.Org.Chem., 33, 127 (1968)
9. Богатков С.В., этот журнал, 14, 159(1977); Бабаева Л.Г., Богатков С.В., Кругликова Р.И., Унковский Б.В., этот журнал, 11, 561(1974); Богатков С.В., Докторская диссертация, Москва, 1977

10. Тафт Р., гл.13 в кн. Пространственные эффекты в органической химии, под ред. Б.Ньюмена, ИЛ., М., 1960; **Jaffe H.H., Chem. Revs., 53, 191 (1953); Hammet L.P., Physical Organic Chemistry, McGraw-Hill Book Co., N.Y., 1940**
11. Пюсса Т.О., Канд. диссертация, ТГУ, Тарту, 1973
12. Пальм В.А., Основы количественной теории органических реакций, "Химия", Л., 1977; Рудаков Е.С., ДАН СССР, 241, 635(1978)
13. Истомин Б.И., Пальм В.А., этот журнал, 8, 833, 845(1971); там же: 9, 433, 469, 847, 1089, 1105, 1225(1970) и 10, 537, 567, 583(1973); Истомин Б.И., Канд. диссертация, ТГУ, Тарту, 1973
14. Истомин Б.И., Баранский В.А., этот журнал, 12, 69(1975); 15, 231, 284, 299(1978)
15. **Pastrez J., J.Am.Chem.Soc., 99, 7004 (1977)**
16. Дрейпер Н., Смит Г., Прикладной регрессионный анализ, "Статистика", М., 1973; Истомин Б.И., Финкельштейн Б.Л., Сухоруков Ю.И., Донских В.И., этот журнал, 14, 492(1977)
17. Истомин Б.И., Баженов Б.Л., Елисеева Г.Д., Финкельштейн Б.Л., этот журнал, 16, 197 (1979)
18. **Cooper G.D., Johnston H.T., Williams B., J.Org.Chem., 30, 3889 (1965); Cooper G.D., Williams B., J.Org.Chem., 27, 3717 (1962)**
19. Истомин Б.И., Елисеева Г.Д., Финкельштейн Б.Л., этот журнал, 15, 525(1978)

КИНЕТИКА МЕТАНОЛИЗА ДИМЕТИЛХЛОРТИОФОСФАТА

А.Ф.Васильев, Н.М.Лозникова

Всесоюзный научно-исследовательский институт
химических средств защиты растений, Москва

Поступило 25 апреля 1979г.

На примере реакции диметилхлортиофосфата с метиловым спиртом показаны преимущества использования параметрического разложения свободной энергии активации по мольным долям компонентов реакционной смеси для кинетического описания химических процессов в жидких гомогенных средах без растворителя или в концентрированных растворах. Разложение свободной энергии активации по мольным долям компонентов реакционной смеси позволяет описывать кинетику реакций с малым числом параметров. Константам этого разложения можно придать четкий термодинамический смысл: линейные коэффициенты соответствуют логарифмам констант скоростей в избытках соответствующих компонентов.

Определить уравнение скорости в зависимости от всех факторов и переменных с использованием концентрированных исходных веществ, за исключением особых случаев, практически невозможно¹, поскольку в концентрированных растворах или в жидких гомогенных средах без растворителя взаимодействие реагирующих веществ, в отличие от реакций в разбавленных растворах или в газовой фазе, осложнено как влиянием растворителя (специфическая и неспецифическая сольватация), так и коллективным влиянием других молекул. Даже в тех случаях, когда такие попытки кончатся успешно, нельзя считать изучение процесса завершенным, так как остается нерешенным вопрос количественного учета эффектов среды.

В предыдущем сообщении² мы писали, что реакция метанолиза тиотреххлористого фосфора при небольших степенях превращения хорошо описывается кинетическим уравнением третьего порядка (для определения констант скоростей мы проводили опыты без растворителя при начальных молярных соотношениях исходных реагентов: тиотреххлористый фосфор : метиловый спирт от 1:100 до 1:300 в интервале температур -45° до -15°C , метилдихлортиофосфат:метиловый спирт от 1:2 до 1:4 в интервале температур -15° до 50°C и диметилхлортиофосфат : метиловый спирт от 2:1 до 1:20 в интервале температур 25° до 50°C). Более подробное изучение важной для промышленности реакции метанолиза тиотреххлористого фосфора² целесообразно начать с более простой реакции, неосложненной дальнейшими последовательными превращениями. В качестве такой реакции мы приняли реакцию диметилхлортиофосфата с метиловым спиртом при 25°C .

Экспериментальная часть.

Абсолютирование метилового спирта проводили по методике, описанной в работе³, получение хлористого водорода и его растворов в метиловом спирте⁴. Описание эксперимента, получение и очистка диметилхлортиофосфата приведены в работе².

Формулы для расчета скорости реакции (по убыли диметилхлортиофосфата), объема реакционной смеси, текущих значений концентраций диметилхлортиофосфата, триметилтиофосфата, спирта и хлористого водорода приведены ниже:

$$V = \frac{a}{100} \cdot [g_2(\tau_0)/d_2 + g_2(\tau_0)/d_3] \cdot b/a$$

$$n_{\text{сп}}(\tau_1) = n_{\text{сп}}(\tau_0) - 2[n_2(\tau_0) - n_2(\tau_1)] - n_{\text{HCl}}(\tau_0) \cdot I$$

$$n_{\text{HCl}}(\tau_1) = n_{\text{HCl}}(\tau_0) + n_2(\tau_0) - n_2(\tau_1)$$

$$c_{\text{сп}}(\tau_1) = n_{\text{сп}}(\tau_1)/V$$

$$c_{\text{HCl}}(\tau_1) = n_{\text{HCl}}(\tau_1)/V$$

$$c_{\text{сп}}(\tau_0) = [n_{\text{сп}}(\tau_0) - n_{\text{HCl}}(\tau_0)]/V$$

$$C_{HCl}(\tau_0) = n_{HCl}(\tau_0)/V$$

$$C_2(\tau_1) = n_2(\tau_1)/V$$

$$C_3(\tau_1) = [n_2(\tau_0) - n_2(\tau_1)]/V$$

$$C_2(\tau_0) = n_2(\tau_0)/V$$

$$v_2(\tau_1) = [C_2(\tau_{i+1}) - C_2(\tau_{i-1})]/(\tau_{i+1} - \tau_{i-1})$$

где $v_2(\tau_1)$ - скорость реакции в момент времени τ_1
(моль/литр.час),

V - объем реакционной смеси в литрах,

a - исходная навеска диметилхлортиофосфата в г,

$\varepsilon_2(\tau_0), \varepsilon_3(\tau_0)$ - соответственно содержание диметилхлортиофосфата и триметилтиофосфата в исходной навеске (вес.%),

d_2, d_3 - соответственно удельный вес в г/литр диметилхлортиофосфата и триметилтиофосфата,

b, d - соответственно навеска в г и удельный вес в г/литр метилового спирта или раствора хлористого водорода в метиловом спирте,

$n_2(\tau_0)$ - соответственно количество молей диметилхлортиофосфата, метилового спирта и хлористого водорода в начальный момент времени (τ_0),

$n_{сп}(\tau_0)$ - соответственно концентрация в моль/литр диметилхлортиофосфата, метилового спирта и хлористого

$n_{HCl}(\tau_0)$ - соответственно концентрация в моль/литр диметилхлортиофосфата, метилового спирта и хлористого

$C_2(\tau_0)$ - соответственно концентрация в моль/литр диметилхлортиофосфата, метилового спирта и хлористого

$C_{сп}(\tau_0)$ - соответственно концентрация в моль/литр диметилхлортиофосфата, метилового спирта и хлористого

$C_{HCl}(\tau_0)$ - соответственно концентрация в моль/литр диметилхлортиофосфата, метилового спирта и хлористого

$n_2(\tau_1)$ - соответственно количество молей диметилхлортиофосфата, метилового спирта и хлористого водорода в момент времени τ_1 ,

$n_{сп}(\tau_1)$ - соответственно концентрация в моль/литр диметилхлортиофосфата, метилового спирта и хлористого водорода в момент времени τ_1 ,

$n_{HCl}(\tau_1)$ - соответственно концентрация в моль/литр диметилхлортиофосфата, метилового спирта и хлористого водорода в момент времени τ_1 ,

$C_2(\tau_1), C_3(\tau_1)$ - соответственно концентрация диметилхлортиофосфата, триметилфосфата, метилового спирта и хлористого водорода в момент времени τ_1 .

$C_{сп}(\tau_1), C_{HCl}(\tau_1)$ - соответственно концентрация в моль/литр в момент времени τ_1 .

В данной работе для расчета мгновенной константы скорости использовали "сглаженные" величины³ текущих концентраций $C(\tau_1)$ всех компонентов реакционной смеси и мгновенных скоростей $v_2(\tau_1)$, т.е.

$$C(\tau_1) = 1/35 \cdot [-3C(\tau_{1-2}) + 12C(\tau_{1-1}) + 17C(\tau_1) + 12C(\tau_{1+1}) - 3C(\tau_{1+2})] \quad (2)$$

$$\eta_2(\tau_1) = 1/10 \cdot [-2C_2(\tau_{1-2}) - C_2(\tau_{1-1}) + C_2(\tau_{1+1}) + 2C_2(\tau_{1+2})] \quad (3)$$

$$\eta_2(\tau_1) = -k_2(\tau_1) \cdot C_2(\tau_1) \cdot [C_{\text{сп}}(\tau_1)]^2 \quad (4)$$

$$\eta_2(\tau_1) = -k_{2-II}(\tau_1) \cdot C_2(\tau_1) \cdot C_{\text{сп}}(\tau_1), \quad (5)$$

где $k_2(\tau_1)$ и $k_{2-II}(\tau_1)$ - наблюдаемые константы скорости третьего и второго порядка.

Параметры уравнений (8), (10), (11), (12) и (13) находили по методу наименьших квадратов на ЭВМ BNC 12 фирмы "Nicolet" по специально составленным программам.

Обсуждение результатов.

Как видно из таблицы №1, наблюдаемая константа скорости третьего порядка $k_2(\tau_1)$, рассчитанная по уравнению (4), удовлетворительно сохраняет постоянство в ходе каждого опыта (вплоть до глубины превращения 80%), но изменяется от соотношения исходных реагентов. Зависимость логарифма наблюдаемой константы скорости $\lg k_2$ от мольной доли диметилхлортиофосфата $N_2(\tau_0)$ представлены на рисунке 1. На этом же рисунке дана зависимость логарифма наблюдаемой константы скорости второго порядка $\lg k_{2-II}$, рассчитанной по уравнению (5), от $N_2(\tau_0)$ (номера точек соответствуют номерам опытов в таблице №1).

Взаимодействие между диметилхлортиофосфатом и раствором хлористого водорода в метиловом спирте также удовлетворительно описывается уравнениями (4), (6) (таблица №1) и (5):

$$\eta_2(\tau_1) = -k(\tau_1) \cdot O_2(\tau_1) \cdot C_{\text{сп}}(\tau_1) \cdot [C_{\text{HCl}}(\tau_1)]^{-1} \quad (6)$$

Для этой серии опытов также характерно удовлетворительное постоянство наблюдаемых констант скоростей второго и третьего порядка в ходе каждого опыта. Кроме того, при постоянном исходном мольном соотношении диметилхлортиофосфата $N_2(\tau_0)$ и спирта $N_{\text{сп}}(\tau_0)$ значения наблюдаемых констант

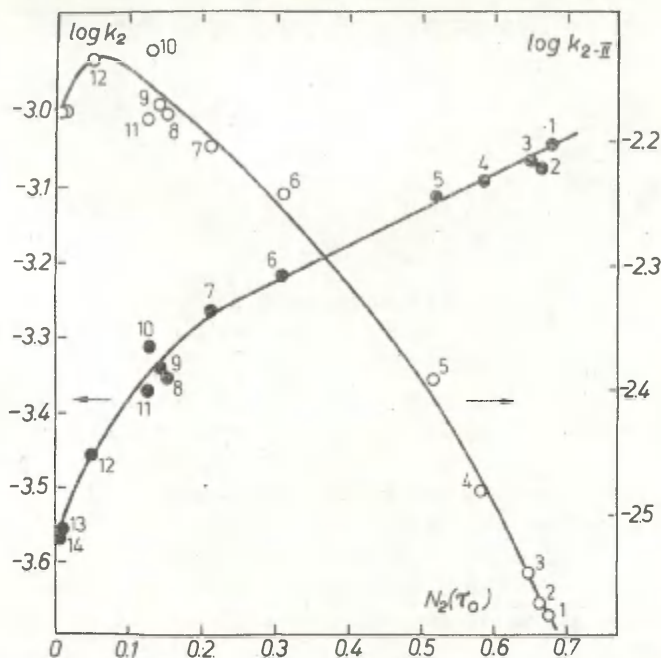


Рис. 1. Зависимость логарифмов констант скоростей третьего ($\lg k_2$ —●) и второго ($\lg k_{2-II}$ —○) порядка от мольной доли $N_2(\tau_0)$ диметилхлортиофосфата.

скоростей уменьшаются с увеличением мольной доли хлористого водорода.

Как известно, при растворении хлористого водорода в метиловом спирте имеет место реакция



равновесие практически сдвинуто вправо⁶. Хлористый водород реагирует с метиловым спиртом с образованием хлористого метила и воды^{4,6-15}, причем при изменении концентрации хлористого водорода величины констант скоростей прямой и обратной реакций не остаются постоянными с увеличением глубины превращения^{4,8}.

Таблица № 1

[illegible]

Продолжение таблицы № 1

I	2	3	4	I	2	3	4	I	2	3	4
17	2	2	2	0	18	2	1	21	3	40	1
	2	2	2	0	1	3	1	2	3	55	1
	2	2	2	0	20	4	20	3	4	70	1
	2	2	2	1	1	5	1	4	5	73	1
	2	2	2	1	2	6	2	5	6	77	1
	2	2	2	1	3	7	2	6	7	72	1
	2	2	2	1	4		2				1
	2	2	2	1	5		2				1
	2	2	2	1	6		2				1
	2	2	2	1	7		2				1
	2	2	2	1	8		2				1
	2	2	2	1	9		2				1
	2	2	2	1	10		2				1
	2	2	2	1	11		2				1
	2	2	2	1	12		2				1
	2	2	2	1	13		2				1
	2	2	2	1	14		2				1
	2	2	2	1	15		2				1
	2	2	2	1	16		2				1
	2	2	2	1	17		2				1
	2	2	2	1	18		2				1
	2	2	2	1	19		2				1
	2	2	2	1	20		2				1
	2	2	2	1	21		2				1
	2	2	2	1	22		2				1
	2	2	2	1	23		2				1
	2	2	2	1	24		2				1
	2	2	2	1	25		2				1
	2	2	2	1	26		2				1
	2	2	2	1	27		2				1
	2	2	2	1	28		2				1
	2	2	2	1	29		2				1
	2	2	2	1	30		2				1
	2	2	2	1	31		2				1
	2	2	2	1	32		2				1
	2	2	2	1	33		2				1
	2	2	2	1	34		2				1
	2	2	2	1	35		2				1
	2	2	2	1	36		2				1
	2	2	2	1	37		2				1
	2	2	2	1	38		2				1
	2	2	2	1	39		2				1
	2	2	2	1	40		2				1
	2	2	2	1	41		2				1
	2	2	2	1	42		2				1
	2	2	2	1	43		2				1
	2	2	2	1	44		2				1
	2	2	2	1	45		2				1
	2	2	2	1	46		2				1
	2	2	2	1	47		2				1
	2	2	2	1	48		2				1
	2	2	2	1	49		2				1
	2	2	2	1	50		2				1
	2	2	2	1	51		2				1
	2	2	2	1	52		2				1
	2	2	2	1	53		2				1
	2	2	2	1	54		2				1
	2	2	2	1	55		2				1
	2	2	2	1	56		2				1
	2	2	2	1	57		2				1
	2	2	2	1	58		2				1
	2	2	2	1	59		2				1
	2	2	2	1	60		2				1
	2	2	2	1	61		2				1
	2	2	2	1	62		2				1
	2	2	2	1	63		2				1
	2	2	2	1	64		2				1
	2	2	2	1	65		2				1
	2	2	2	1	66		2				1
	2	2	2	1	67		2				1
	2	2	2	1	68		2				1
	2	2	2	1	69		2				1
	2	2	2	1	70		2				1
	2	2	2	1	71		2				1
	2	2	2	1	72		2				1
	2	2	2	1	73		2				1
	2	2	2	1	74		2				1
	2	2	2	1	75		2				1
	2	2	2	1	76		2				1
	2	2	2	1	77		2				1
	2	2	2	1	78		2				1
	2	2	2	1	79		2				1
	2	2	2	1	80		2				1
	2	2	2	1	81		2				1
	2	2	2	1	82		2				1
	2	2	2	1	83		2				1
	2	2	2	1	84		2				1
	2	2	2	1	85		2				1
	2	2	2	1	86		2				1
	2	2	2	1	87		2				1
	2	2	2	1	88		2				1
	2	2	2	1	89		2				1
	2	2	2	1	90		2				1
	2	2	2	1	91		2				1
	2	2	2	1	92		2				1
	2	2	2	1	93		2				1
	2	2	2	1	94		2				1
	2	2	2	1	95		2				1
	2	2	2	1	96		2				1
	2	2	2	1	97		2				1
	2	2	2	1	98		2				1
	2	2	2	1	99		2				1
	2	2	2	1	100		2				1

228

В таблице № I номера опытов и молярное соотношение $n_2(\tau_0) : n_{\text{CH}_3}(\tau_0) : n_{\text{HCl}}(\tau_0)$ соответственно:

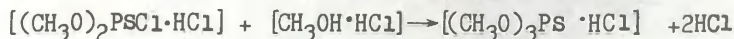
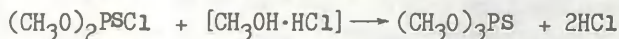
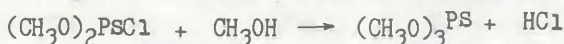
[illegible]

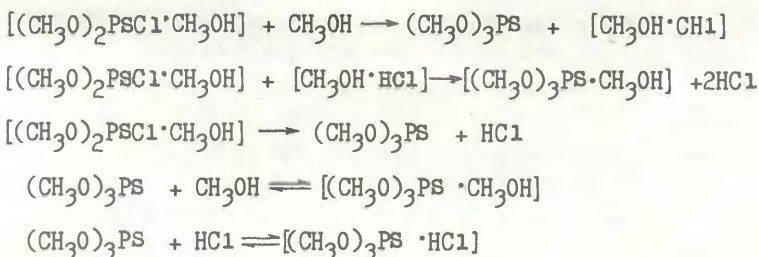
При изучении кинетики реакции диметилхлортиофосфата с метиловым спиртом образование небольшого количества хлористого метила наблюдалось нами при достаточно высоких температурах ($\sim 50^{\circ}\text{C}$), а также для реакции диметилхлортиофосфата с раствором хлористого водорода в метиловом спирте. Мы считаем, что изменение концентрации спирта за счет реакции (7) или побочной реакции в равной мере учитывается при расчете текущих значений концентраций свободного метилового спирта по уравнению (I). Кроме того, константа скорости реакции хлористого водорода с метиловым спиртом при 25°C по нашим оценкам на 1,5–2 порядка (для отдельных случаев на порядок) меньше константы скорости изучаемой реакции.

Для описания кинетики метанолиза диметилхлортиофосфата мы воспользовались уравнением (8):

$$\begin{aligned}
 -\frac{d}{dt}(\tau_1) = & K_a \cdot C_2(\tau_1) \cdot C_{\text{сп}}(\tau_1) + K_b \cdot C_2(\tau_1) \cdot [C_{\text{сп}}(\tau_1)]^2 + \\
 & + K_c \cdot C_2(\tau_1) \cdot C_{\text{HCl}}(\tau_1) + K_d \cdot C_2(\tau_1) [C_{\text{HCl}}(\tau_1)]^2 / C_{\text{сп}}(\tau_1) - \\
 & - K_e \cdot C_3(\tau_1) \cdot C_{\text{HCl}}(\tau_1) + K_f \cdot C_2(\tau_1) \cdot C_{\text{сп}}(\tau_1) \cdot C_{\text{HCl}}(\tau_1) \quad (8)
 \end{aligned}$$

полученным, исходя из следующей предполагаемой схемы процесса (образование комплексов диметилхлортиофосфата и триметилтиофосфата с метиловым спиртом за счет водородных связей можно наблюдать по изменению интенсивности полос поглощения ИК-спектров в области $3500 - 3700 \text{ см}^{-1}$):





Эта местипараметровая химическая модель описывает эксперимент со средней ошибкой менее 10% (максимальная ошибка около 25%), однако, значение константы скорости K_c отрицательно, а значение константы K_e положительно, что не соответствует смыслу, заложенному в модель. Последовательное исключение коэффициентов, не имеющих физического смысла, приводит просто к реакции третьего порядка, но, как уже было сказано выше, такое описание всей совокупности экспериментальных данных возможно лишь с очень малой точностью. Можно было бы усложнить химическую модель, но мы считаем, что это нецелесообразно, поскольку для концентрированных растворов огромную роль должны играть эффекты среды.

Для описания всей совокупности полученных результатов мы использовали уравнение Пальма^{16,17}

$$\ln K = \sum_{i=1}^n N_i \cdot \ln K_i \quad (9)$$

где K, K_i — константы скорости реакции в смеси растворителей и в i -ом растворителе соответственно,

N_i — молярная доля i -го растворителя.

Для нашего случая мы интерпретировали N_i в уравнении (9) как молярные доли $N_j(\tau_1)$ компонентов реакционной смеси, т.е. предположили, что реакция между диметилхлортиофосфатом и метиловым спиртом протекает в смешанном растворителе, причем компоненты реакционной смеси играют роль растворителей и состав этого смешанного растворителя меняется во времени:

$$\begin{aligned}
\ln k_2(\tau_1) = & N_2(\tau_1) \cdot \ln K_2 + N_{\text{сп}}(\tau_1) \cdot \ln K_{\text{сп}} + \\
& + N_3(\tau_1) \cdot \ln K_3 + N_{\Gamma}(\tau_1) \cdot \ln K_{\Gamma},
\end{aligned} \quad (10)$$

где $k_2(\tau_1)$ - наблюдаемая мгновенная константа скорости третьего порядка в момент времени τ_1 ,

$K_2, K_{\text{сп}}, K_3, K_{\Gamma}$ - константы скорости реакции диметилхлортиофосфата с метиловым спиртом соответственно в среде диметилхлортиофосфата, метилового спирта, триметилтиофосфата и в некотором гипотетическом растворителе, состоящем из комплексов хлористого водорода с метиловым спиртом (в растворителе "Г"),

$N_2(\tau_1)$,
 $N_{\text{сп}}(\tau_1)$,
 $N_3(\tau_1)$,
 $N_{\Gamma}(\tau_1)$ - молярные доли соответственно диметилхлортиофосфата, метилового спирта, триметилтиофосфата и растворителя "Г" (в $N_{\Gamma}(\tau_1)$ входят также молярные доли веществ, образование которых возможно по побочным реакциям).

Уравнение (10) удовлетворительно описывает экспериментальные результаты, максимальная ошибка не превышает 30% (средняя ошибка менее 15%). Значительно лучшее согласие экспериментальных данных и вычисленных значений $k_2(\tau_1)$ (средняя ошибка менее 7%) наблюдалось при использовании нелинейной модели:

$$\begin{aligned} \ln k_2(\tau_1) = & N_2(\tau_1) \cdot \ln K_2 + N_{\text{сп}}(\tau_1) \cdot \ln K_{\text{сп}} + N_3(\tau_1) \cdot \ln K_3 + \\ & + N_{\Gamma}(\tau_1) \cdot \ln K_{\Gamma} + N_2(\tau_1) \cdot N_{\text{сп}}(\tau_1) \cdot \ln K_{2-\text{сп}} + \\ & + N_2(\tau_1) \cdot N_3(\tau_1) \cdot \ln K_{2-3} + N_2(\tau_1) \cdot N_{\Gamma}(\tau_1) \cdot \ln K_{2-\Gamma} + \\ & + N_{\text{сп}}(\tau_1) \cdot N_3(\tau_1) \cdot \ln K_{\text{сп}-3} + N_{\text{сп}}(\tau_1) \cdot N_{\Gamma}(\tau_1) \cdot \ln K_{\text{сп}-\Gamma} + \\ & + N_3(\tau_1) \cdot N_{\Gamma}(\tau_1) \cdot \ln K_{3-\Gamma}, \end{aligned} \quad (11)$$

в которой, однако, все нелинейные члены, кроме $N_2(\tau_1) \cdot N_{\Gamma}(\tau_1) \cdot \ln K_{2-\Gamma}$ оказались статистически незначимыми. Статистически достоверная модель представлена уравнением (12) (средняя ошибка менее 10%, максимальная ошибка около 15%):

$$\begin{aligned} \ln k_2(\tau_1) = & -4,439 \cdot N_2(\tau_1) - 8,193 \cdot N_{\text{сп}}(\tau_1) - 2,499 \cdot N_3(\tau_1) - \\ & - 8,083 \cdot N_{\Gamma}(\tau_1) - 32,30 \cdot N_2(\tau_1) \cdot N_{\Gamma}(\tau_1) \end{aligned} \quad (12)$$

Таблица № 2

	[объ]	$(\tau_1)_{\Sigma}$	$K_2(\tau_1) \cdot 10^3$ [литр/моль·час]			$K_2(\tau_1) \cdot 10^4$ [литр ² /моль ² ·час]			$K_2(\tau_1) \cdot 10^5$ [литр ³ /моль ³ ·час]					
			наб- ляда- емая	рассчитанная по ур. (I)	рассчитанная по ур. (II)	наб- ляда- емая	рассчитанная по ур. (I)	рассчитанная по ур. (II)	наб- ляда- емая	рассчитанная по ур. (I)	рассчитанная по ур. (II)			
I	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
I	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
2	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
3	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15

Продолжение таблицы № 2

[illegible]

Продолжение таблицы № 2

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
8	1	1,5	0,935	6,30	6,67	6,83	6,96	2,96	3,15	3,17	3,32	1,39	1,40	1,48	1,48
	1	1,5	0,871	6,89	6,70	6,94	6,98	3,26	3,19	3,24	3,33	1,54	1,43	1,53	1,50
	2	2,5	0,808	7,21	6,74	7,04	6,90	3,43	3,23	3,32	3,34	1,63	1,45	1,58	1,52
	3	3,5	0,686	7,80	6,77	7,12	7,02	3,69	3,26	3,39	3,35	1,77	1,48	1,62	1,55
	4	4,5	0,634	7,80	6,80	7,21	7,04	3,76	3,30	3,46	3,37	1,81	1,51	1,66	1,57
	5	5	0,586	7,67	6,86	7,35	7,09	3,71	3,34	3,51	3,38	1,80	1,53	1,70	1,59
			0,547	7,48	6,89	7,39	7,11	3,64	3,37	3,56	3,40	1,77	1,55	1,74	1,61
			0,505	7,34	6,89	7,44	7,13	3,58	3,39	3,60	3,41	1,75	1,57	1,76	1,63
				7,59	6,91	7,44	7,13	3,72	3,42	3,64	3,43	1,82	1,59	1,79	1,65
9	2	2	0,163	6,73	7,04	6,67	6,95	2,82	2,98	2,81	2,88	1,18	1,18	1,17	1,16
	3	3	0,139	6,65	7,06	6,71	6,96	2,79	3,01	2,84	2,88	1,17	1,19	1,19	1,16
	4	4	0,119	6,77	7,07	6,75	6,97	2,85	3,01	2,86	2,89	1,20	1,20	1,20	1,17
	5	5	0,101	6,97	7,08	6,79	6,98	2,93	3,02	2,88	2,90	1,23	1,20	1,21	1,18
	6	6	0,086	6,79	7,08	6,80	6,98	2,85	3,03	2,90	2,90	1,20	1,20	1,22	1,18
	7	7	0,073	6,75	7,09	6,83	6,99	2,84	3,03	2,91	2,90	1,20	1,20	1,23	1,18
10	2	2	0,047	7,38	7,09	6,59	6,92	3,02	2,94	2,73	2,80	1,24	1,13	1,11	1,10
	3	3	0,039	6,70	7,10	6,60	6,93	2,74	2,73	2,73	2,80	1,36	1,14	1,12	1,10
	4	4	0,034	6,35	7,10	6,61	6,93	2,60	2,95	2,74	2,80	1,36	1,14	1,12	1,10
	5	5	0,030	5,86	7,10	6,62	6,94	2,40	2,95	2,74	2,80	1,36	1,14	1,12	1,10
	6	6	0,026	6,52	7,11	6,63	6,94	2,67	2,95	2,75	2,81	1,15	1,14	1,13	1,11
	7	7	0,021	6,83	7,11	6,63	6,94	2,80	2,96	2,76	2,81	1,15	1,14	1,13	1,11
	8	8	0,018	6,65	7,11	6,64	6,94	2,72	2,96	2,76	2,81	1,12	1,14	1,13	1,11
II	2	2	1,93	5,82	5,26	5,64	5,65	3,61	3,35	3,59	3,73	2,25	2,14	2,14	2,23
	3	3	1,75	5,80	5,34	5,74	5,67	3,68	3,49	3,73	3,77	2,34	2,17	2,30	2,34
	4	4	1,58	5,94	5,41	5,82	5,72	3,85	3,62	3,83	3,83	2,50	2,30	2,43	2,47
	5	5	1,46	5,47	5,47	5,82	5,77	3,58	3,73	3,88	3,86	2,36	2,41	2,53	2,58
	6	6	1,36	5,42	5,52	5,81	5,82	3,42	3,81	3,90	3,94	2,28	2,50	2,59	2,67
	7	7	1,25	5,55	5,57	5,78	5,89	3,76	3,91	3,90	4,00	2,55	2,60	2,66	2,79

Продолжение таблицы 2

[illegible]

Продолжение таблицы № 2

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
16	2	1,158	1,147	1,136	1,126	1,116	1,104	1,094	1,083	1,072	1,061	1,050	1,039	1,028	1,017
	3	1,147	1,136	1,126	1,116	1,104	1,094	1,083	1,072	1,061	1,050	1,039	1,028	1,017	1,006
	4	1,136	1,126	1,116	1,104	1,094	1,083	1,072	1,061	1,050	1,039	1,028	1,017	1,006	0,995
	5	1,126	1,116	1,104	1,094	1,083	1,072	1,061	1,050	1,039	1,028	1,017	1,006	0,995	0,984
	6	1,116	1,104	1,094	1,083	1,072	1,061	1,050	1,039	1,028	1,017	1,006	0,995	0,984	0,973
	7	1,104	1,094	1,083	1,072	1,061	1,050	1,039	1,028	1,017	1,006	0,995	0,984	0,973	0,962
17	2	1,074	1,064	1,054	1,044	1,034	1,024	1,014	1,004	0,994	0,984	0,974	0,964	0,954	0,944
	3	1,064	1,054	1,044	1,034	1,024	1,014	1,004	0,994	0,984	0,974	0,964	0,954	0,944	0,934
	4	1,054	1,044	1,034	1,024	1,014	1,004	0,994	0,984	0,974	0,964	0,954	0,944	0,934	0,924
	5	1,044	1,034	1,024	1,014	1,004	0,994	0,984	0,974	0,964	0,954	0,944	0,934	0,924	0,914
	6	1,034	1,024	1,014	1,004	0,994	0,984	0,974	0,964	0,954	0,944	0,934	0,924	0,914	0,904
	7	1,024	1,014	1,004	0,994	0,984	0,974	0,964	0,954	0,944	0,934	0,924	0,914	0,904	0,894

Рассчитанные по уравнению (12) константы скорости реакции в соответствующих растворах	$K_2 - \bar{I} = 1,317 \cdot 10^{-5}$	$K_2 = 3,64 \cdot 10^{-5}$	$K_2 - \bar{IV} = 6,311 \cdot 10^{-6}$
	$K_{оп. - \bar{I}} = 1,062 \cdot 10^{-5}$	$K_{оп.} = 6,417 \cdot 10^{-9}$	$K_{оп. - \bar{IV}} = 3633 \cdot 10^{-12}$
	$K_3 - \bar{II} = 9,108 \cdot 10^{-2}$	$K_3 = 3,171 \cdot 10^{-3}$	$K_3 - \bar{IV} = 2,904 \cdot 10^{-2}$
	$K_1 - \bar{II} = 1,222 \cdot 10^{-7}$	$K_1 = 8,260 \cdot 10^{-9}$	$K_1 - \bar{IV} = 7,006 \cdot 10^{-10}$
	$K_2 - \bar{I} - \bar{II} = 5,533 \cdot 10^{-30}$	$K_2 - \bar{I} = 4,995 \cdot 10^{-33}$	$K_2 - \bar{I} - \bar{IV} = 2,310 \cdot 10^{-37}$

В таблице № 2 номер опыта и молярное соотношение реагентов $n_2(\tau_0) : n_{оп.}(\tau_0) : n_{HCl}(\tau_0)$ соответственно:

1	1:0,93:0	11	1:7,32:0,34	16	1:7,09:7,28
2	1:2,25:0	12	1:3,39:0,94	17	1:7,88:8,60
3	1:3,77:0	13	1:4,45:1,02		
4	1:5,60:0	14	1:7,11:1,17		
5	1:6,10:0	15	1:7,26:2,72		

Наблюдаемые мгновенные константы скорости третьего порядка $k_2(\tau_1)$ и рассчитанные по уравнениям (IO), (II) и (I2) представлены в таблице № 2 в столбцах 8, 9, IO и II соответственно.

Поскольку для изучаемой реакции, как уже отмечалось, константа скорости реакции, рассчитанная по кинетическому уравнению третьего порядка, зависит от начальных соотношений реагентов, то порядок по спирту, равный 2, нельзя считать установленным. Для сравнения по уравнениям (IO), (II) и (I2) проведены расчеты мгновенных констант скоростей общего второго ($k_{2-II}(\tau_1)$) и четвертого порядка ($k_{2-IV}(\tau_1)$) (т.е. для спирта по первому и третьему порядку).

Наблюдаемые мгновенные константы скорости второго (уравнение (5)) и четвертого порядка

$$v_2(\tau_1) = -k_{2-II}(\tau_1) \cdot C_2(\tau_1) \cdot [C_{сп.}(\tau_1)]^3.$$

а также рассчитанные по уравнениям (IO), (II) и (I2) представлены в таблице № 2 соответственно в столбцах 4, 5, 6, 7 и I2, I3, I4, I5.

Таким образом, на основании проведенных расчетов нельзя сделать статистически достоверный вывод об истинном порядке реакции по спирту, хотя наилучшие результаты, т.е. минимальная величина суммы квадратов отклонений вычисленных значений от экспериментальных, наблюдаются для второго порядка по спирту. Учитывая литературные данные о существовании метилового спирта в виде ассоциатов n -го порядка¹⁸, а также существовании растворов хлористого водорода практически в виде комплексов (ионных пар)⁹, можно предположить, что в данной реакции с диметилхлортиофосфатом участвуют мономеры и ассоциаты метилового спирта и комплексы метилового спирта с хлористым водородом, не исключена возможность мономолекулярного распада комплекса диметилхлортиофосфата с метиловым спиртом.

Введение нелинейных членов в модели (II) и (I2) требует уточнения физического смысла констант при нелинейных членах (в литературе имеются сведения об использовании нелинейных моделей для описания различных процессов, например реакцион-

ной способности замещенных фосфиновых кислот от их строения¹⁹). Константы при линейных членах уравнения (II) и (I2) можно интерпретировать как соотношение констант скоростей сольватационных процессов, тогда наличие нелинейных членов — следствие нарушения этих сольватационных процессов при переходе от одного типа растворителя, например диметилхлортиофосфата, к другому, например спирту. Полагая, что константа скорости одного сольватационного процесса согласно уравнению (9) Пальма^{16,17} может быть записана в виде

$$\ln K_1 = N_1 \cdot \ln K_1^1 + N_2 \cdot \ln K_1^2,$$

а другого процесса

$$\ln K_2 = N_1 \cdot \ln K_2^1 + N_2 \cdot \ln K_2^2,$$

то после несложных преобразований для константы скорости K суммарного процесса ($\ln K = N_1 \cdot \ln K_1 + N_2 \cdot \ln K_2$) получим:

$$\ln K = N_1 \cdot \ln K_1^1 + N_2 \cdot \ln K_2^2 + N_1 \cdot N_2 \cdot \ln(K_1^2 \cdot K_1^1 / K_1^1 \cdot K_2^2).$$

В таком случае к константам при нелинейных членах (в том числе и к константе $K_2(\tau_1)$), также как к константам скорости уравнения (I2), применимы термодинамические соотношения. Согласно¹⁷ при соблюдении принципа ЛСЭ между ΔH и ΔS существует линейная зависимость, когда в качестве переменного фактора выступает заместитель, реагент или растворитель. Для нахождения изокINETической температуры $T_{ик}$ использовали уравнение

$$R \cdot \ln K_2(\tau_1) = (1 - T_{ик}/T) \cdot \left[\sum_j N_j(\tau_1) \cdot \Delta S_j + N_{2-r}(\tau_1) \cdot \Delta S_{2-r} \right] - \Delta H^\circ/T \cdot [1 + N_2(\tau_1) \cdot N_r(\tau_1)], \quad (I3)$$

где ΔS_j — изменение энтропии реакции диметилхлортиофосфата с метиловым спиртом в j -том растворителе, ΔH° — изменение энтальпии реакции диметилхлортиофосфата с метиловым спиртом.

Между наблюдаемыми и рассчитанными по уравнению (I3) константами скорости третьего порядка при температурах 25°, 35° и 50°C для пятипараметровой модели (I2) наблюдается

Таблица № 3

№ п/п	τ_1 [час]	$k_2(\tau_1) \cdot 10^4$		№ п/п	τ_1 [час]	$k_2(\tau_1) \cdot 10^4$		№ п/п	τ_1 [час]	$k_2(\tau_1) \cdot 10^4$	
		наб-людая	по ур. (I3)			наб-людая	по ур. (I3)			наб-людая	по ур. (I3)
I	2	3	4	I	2	3	4	I	2	3	4
T = 298°K											
I	2	8,64	10,7	6	2	4,51	4,21	II	2	3,62	3,64
	3	8,83	9,75		3	4,85	4,25		3	3,68	3,69
	4	8,56	8,89		4	5,13	4,30		4	3,85	3,74
	5	7,75	8,23		5	5,23	4,37		5	3,58	3,80
	6	7,68	7,79		6	5,22	4,45		6	3,42	3,85
	7	6,96	7,38		7	5,17	4,53		7	3,76	3,91
	8	6,44	7,05	7	2	4,28	4,19	I2	2	2,45	2,24
	9	6,16	6,75		3	4,73	4,22		3	2,69	2,25
2	2	6,13	6,22		4	4,67	4,27		4	2,67	2,74
	3	6,27	5,91		5	4,25	4,33		5	2,59	2,30
	4	6,38	5,68		6	4,51	4,38		6	2,38	2,32
	5	6,30	5,52		7	4,86	4,45		7	2,22	2,34
3	2	5,06	5,08	8	I	2,96	3,35	I3	8	2,29	2,36
	3	5,39	5,01		I,5	3,26	3,36		9	2,41	2,38
	4	5,70	4,98		2	3,43	3,37		2	2,12	2,40
	5	5,91	4,98		2,5	3,69	3,39		3	2,18	2,42
	6	5,51	5,02		3	3,76	3,40		4	2,28	2,45
	7	5,55	5,06	9	3,5	3,71	3,42		5	2,22	2,47
	8	4,92	5,13		4	3,64	3,44		6	2,25	2,50
	9	4,17	5,18		4,5	3,58	3,45		7	2,23	2,53
					5	3,72	3,46		8	2,11	2,55
4	2	4,51	4,46	9	2	2,82	2,99	I4	9	2,11	2,58
	3	5,09	4,47		3	2,79	2,99		2	2,95	2,80
	4	5,21	4,51		4	2,85	3,00		3	2,93	2,85
	5	5,12	4,57		5	2,93	3,00		4	2,72	2,90
	6	4,88	4,64		6	2,85	3,01		5	2,36	2,95
	7	4,57	4,70	10	7	2,84	3,01		6	2,57	2,98
	8	4,84	4,78		2	3,02	2,92	I5	7	2,88	2,93
	9	4,91	4,86		3	2,74	2,92		2	1,98	2,03
					4	2,60	2,92		3	1,94	2,07
5	2	4,57	4,70		5	2,40	2,93		4	1,91	2,09
	3	4,86	4,37		6	2,67	2,93		5	2,07	2,12
	4	4,82	4,42		7	2,80	2,93		6	2,30	2,15
	5	4,74	4,56		8	2,73	2,93		7	2,09	2,19
	6	4,56	4,54								
	7	4,78	4,61								
	8	4,72	4,69								
	9	4,90	4,78								

Продолжение таблицы № 3

[illegible]

В таблице № 3 номер опыта и молярное соотношение реагентов соответственно:

$$n_2(\tau_0):n_{\text{сп}}(\tau_0):n_{\text{HCl}}(\tau_0)$$

1	I:0,93:0	9	I:107:0	17	I:7,88:8,60
2	I:2,25:0	10	I:362:0	18	I:0,83:0
3	I:3,77:0	11	I:7,32:0,34	19	I:3,10:0
4	I:5,60:0	12	I:3,69:0,94	20	I:0,83:0
5	I:6,10:0	13	I:4,45:1,02	21	I:1,07:0,62
6	I:6,75:0	14	I:7,11:1,17	22	I:3,10:0
7	I:6,91:0	15	I:7,26:2,72	23	I:5,96:0
8	I:20,3:0	16	I:7,09:7,28	24	I:1,39:0,62

$T_{ик}$	$= 325^{\circ}K$
ΔS_2	$= - 6,865 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$
$\Delta S_{сп.}$	$= 57,695 \quad - \quad " \quad -$
ΔS_3	$= - 59,092 \quad - \quad " \quad -$
ΔS_T	$= 64,915 \quad - \quad " \quad -$
ΔS_{2-T}	$= 429,4 \quad - \quad " \quad -$
ΔH°	$= 3258,2 \text{ кал/моль}$

удовлетворительная корреляция (таблица № 3). В таблице № 4 приведены логарифмы констант скоростей K_2 , $K_{\text{сп.}}$, K_3 , K_T и K_{2-T} при 25°, 35° и 50°C.

Таблица № 4

Логарифм константы скорости	25°C	35°C	50°C
$\ln K_2$	-5,1876	-5,1315	-5,0536
$\ln K_{\text{сп.}}$	-8,1479	-6,9406	-5,2699
$\ln K_3$	-2,7930	-3,6679	-4,8787
$\ln K_T$	-8,4789	-7,1430	-5,2940
$\ln K_{2-T}$	-25,1913	-17,3571	-6,5150

Соблюдение изокINETической зависимости говорит о том, что и при температурах 35° и 50°C, а также в изученном интервале температур, наблюдаемая константа скорости описывается пятипараметровым уравнением (12) (чтобы подобрать модель для каждой из этих температур, потребовался бы экспериментальный материал в таком же объеме, как и для 25°C).

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. И. Ингерс, Л. Сажис. Кинетические методы исследования химических процессов, "Химия", Л., 1972.
2. Н.М. Лозникова, Ю.Н. Сапожков, К.Д. Швецова-Шилова, ЖОХ, т. 46, вып. 8, стр. 1761-1765, 1976
3. А. Вайсберг, Э. Проскауэр. Органические растворители, "И-Л" М., 1958.
4. В.И. Вигдорович, И.И. Горелкин. Ж. прикл. химии, т. 46, №5, стр. 1083-1086, 1973.
5. A. Savitzky, M. Golsy, Anal. Chem., в. 36, p. 1627, 1964.
6. А.О. Кыргесаар, В.Г. Тимотхеус, В.А. Палым. Корреляционные уравнения в органической химии, т. I, Тарту, стр. 265-281, 1962.
7. H.A. Smith, J. Am. Chem. Soc., в. 62, № 5, p. 1136-1140, 1940.
8. В. Палым, А. Адерманн, А. Кыргесаар, Уч. зап. Тартуского гос. университета, вып. 95, стр. 24-29, 1960.

9. В.А.Пальм, А.О.Кыргесаар. Реакционная способность органических соединений, т. I, вып. 2, стр. 157-166, 1964.
10. Н.И.Вржосек, Н.Г.Дорофеева, О.К.Кудра. Укр.хим.ж., т.37, № 4, стр. 328-332, 1971.
11. В.И.Вигдорович, В.А.Жуков. Ж.физ.химии, т. 48, вып. 3, стр. 578-581, 1974.
12. В.И.Вигдорович, В.А.Жуков. РЖХим, 18Б999, 1974.
13. А.О.Кыргесаар, В.А.Пальм. Реакционная способность органических соединений, т. XI, вып. I (39), стр. 145-155, 1974.
14. В.А.Пальм, А.О.Кыргесаар. Реакционная способность органических соединений, т. XI, вып. 2 (40), стр. 519-533, 1974.
15. А.О.Кыргесаар, В.А.Пальм. Реакционная способность органических соединений, т. XI, вып. 3 (41), стр. 693-703, 1975.
16. В.А.Пальм. Реакционная способность органических соединений, т. I, вып. I, стр. 128-136, 1964.
17. В.А.Пальм. Основы количественной теории органических реакций, Л., "Химия", 1977.
18. В.А.Григорьева, В.В.Комратова, Л.С.Бехли, С.М.Батулин, Р.П.Тигер, С.Г.Энтелис. Кинетика и катализ, т. 13, вып. 3, стр. 653-659, 1972.
19. И.А.Коппель, В.А.Пальм. Реакционная способность органических соединений, т. I, вып. 2 (12), стр. 381-405, 1967.

замещенные гидразиды оксикарбоновых кислот. С VII. Кинетика ацетилирования арилгидразидов диоутилгликолевой кислоты уксусным ангидридом.

И.С.Бердинский, Г.С.Мосягин, Г.Г.Белоусов.

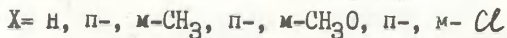
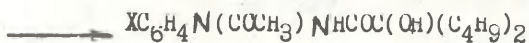
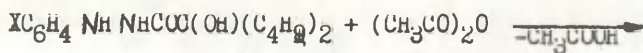
Пермский государственный университет

Поступило 18 мая 1979г.

Изучена кинетика ацетилирования арилгидразидов дибутилгликолевой кислоты уксусным ангидридом в бензольной среде при температурах 25, 40, 55 и 70°C. Установлена корреляционная зависимость между логарифмами констант скоростей реакции и соответствующими σ -константами Гаммета, характеризующими полярное влияние замещенных фенолов. Предложен механизм реакции.

Ранее нами была исследована кинетика ацилирования арилгидразидов диазамещенных гликолевых кислот хлорангидридами различных карбоновых кислот /1-9/. Представляет несомненный интерес изучение кинетики ацилирования этих соединений другими ацилирующими агентами, в частности - ангидридами карбоновых кислот. Известно, что при ацилировании ароматических аминов и бензгидразидов, близких по строению к арилгидразидам диазамещенных гликолевых кислот, ангидридами карбоновых кислот наблюдается сильный автокатализ, обусловленный выделяющейся в ходе реакции кислотой /10-14/.

Настоящее сообщение посвящено вопросу о том, сохраняется ли этот эффект для замещенных гидразидов оксикарбоновых кислот. Мы изучили кинетику ацетилирования арилгидразидов диоутилгликолевой кислоты /15-18/ уксусным ангидридом в бензольной среде при температурах 25, 40, 55 и 70°C. Схема реакции может быть составлена следующим образом:



Методика кинетических измерений с использованием полярографического определения концентрации непрореагировавшего арилгидразида была сохранена прежней [2].

В таблицах 1 и 2 приведены типичные примеры кинетических измерений, а в таблице 3 – суммарные данные с указанием начальных концентраций уксусного ангидрида (а) и арилгидразида (в), средних значений констант скоростей (\bar{k}), величин энергий активации (E_A), предэкспоненциального множителя в уравнении Аррениуса (A) и энтропий активации (ΔS^\ddagger).

Таблица 1.

Кинетика ацетилирования п-хлорфенилгидразида дибутилгликолевой кислоты, температура 40°C.

Время (мин.)	0	60	120	180	240	300
$t, \text{ мА}$	2,77	2,47	2,17	1,95	1,73	1,50
$k \cdot 10^4 \frac{\text{л}}{\text{моль} \cdot \text{с}}$	-	0,98	1,04	1,00	1,01	1,05
$\bar{k} \cdot 10^4 \frac{\text{л}}{\text{моль} \cdot \text{с}}$	$1,02 \pm 0,02$					

Таблица 2.

Кинетика ацетилирования п-анизилгидразида дибутилгликолевой кислоты, температура 55°C.

Время (мин.)	0	4	8	12	16	20
$t, \text{ мА}$	2,50	2,11	1,73	1,45	1,15	1,00
$k \cdot 10^4 \frac{\text{л}}{\text{моль} \cdot \text{с}}$	-	82,9	89,7	86,5	94,7	89,2
$\bar{k} \cdot 10^4 \frac{\text{л}}{\text{моль} \cdot \text{с}}$	$89,0 \pm 2,6$					

Таблица 3. Суммарные данные по кинетике ацетилирования арилгидразидов диоуглиглицевой кислоты $\text{X}(\text{C}_6\text{H}_4)_4\text{NHNHCOOC}(\text{OH})(\text{C}_4\text{H}_9)_2$ уксусным ангидридом.

X	$\frac{a \cdot 10^4}{\text{моль}} \cdot \frac{1}{\Lambda}$	$\frac{b \cdot 10^4}{\text{моль}} \cdot \frac{1}{\Lambda}$	$\bar{k} \cdot 10^4$ л/моль·сек				E_A кДж/моль	$\frac{A}{\Lambda}$ моль·сек	ΔS^\ddagger кал/град·моль
			25°	40°	55°	70°			
p-CH ₃ O	909	18,18	-	30,0±1,1	89,02±2,6	186±14	54,4	3,78·10 ⁶	-30,5
p-CH ₃	909	18,18	-	12,1±1,2	52,4±1,5	168±6	78,2	1,47·10 ¹⁰	-14,2
m-CH ₃	3333	16,7±2,5	3,39±0,15	9,46±0,51	35,3±1,7	85,7±8,5	62,2	2,69·10 ⁷	-26,9
	909	18,18							
H	3333	16,7±2,5	1,37±0,10	4,19±0,25	10,6±1,7	29,1±3,7	57,1	1,41·10 ⁶	-32,4
	909	18,18							
m-CH ₃ O	1818	9,09	-	3,58±0,13	7,18±0,32	28,2±1,5	61,0	4,87·10 ⁶	-39,7
p-Cl	3333	16,7	-	1,02±0,02	2,34±0,28	6,55±0,34	55,1	1,56·10 ⁵	-36,7
m-Cl	4615	15,4	-	0,210 ± ±0,014	0,532± ±0,026	1,88±0,17	64,9	1,37·10 ⁶	-32,4

Из таблицы 3 видно, что природа и положение заместителя в бензольном кольце при β -атоме азота арилгидразидов заметно влияют на скорость ацетилирования данных соединений. Для количественной оценки этого влияния нами было использовано уравнение Гаммета. На рис. 1 графически представлена зависимость между логарифмами констант скоростей реакции ацетилирования и соответствующими σ -константами Гаммета.

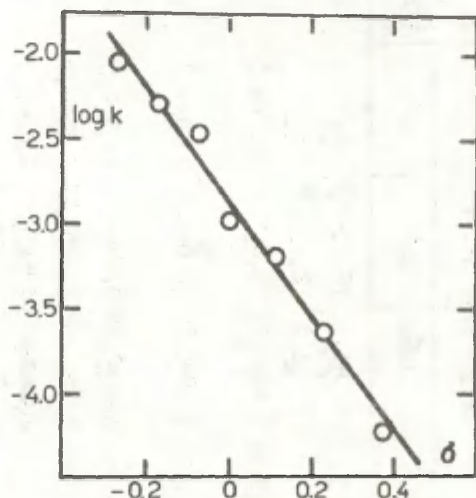


Рис. 1 Зависимость между $\lg k$ и σ -постоянными Гаммета для 55°C.

Параметры корреляционной связи между $\lg k$ и σ -константами приведены в таблице 4.

Таблица 4. Параметры корреляции.

$t^{\circ}\text{C}$	τ	S	ρ	S_{ρ}	$(\lg K_0)_{\text{выч.}}$
40	0,981	0,155	-3,149	0,281	-3,329
55	0,989	0,129	-3,481	0,234	-2,868
70	0,978	0,167	-3,219	0,304	-2,414

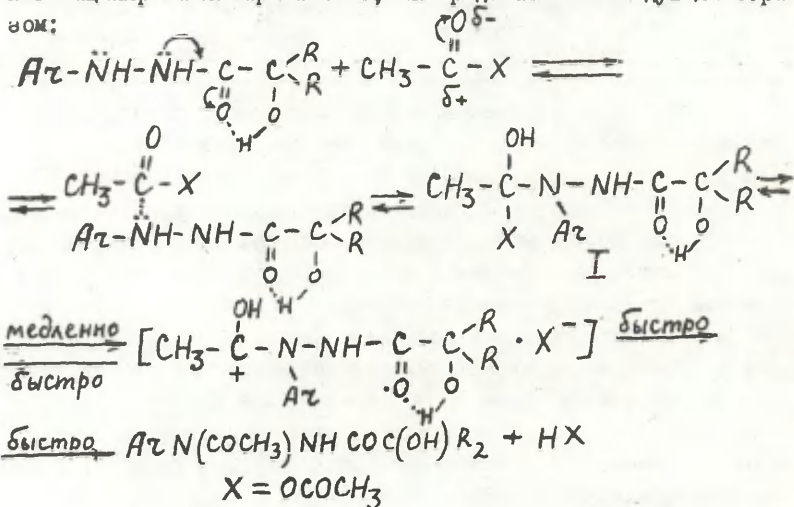
Константа ρ для данной реакционной серии близка по значению к аналогичной константе реакции ацилирования арилгидразидов диоутилгликолевой кислоты бензоилхлоридом /1/.

данные таблиц 1 и 2 показывают, что константы скоростей, рассчитанные по уравнению псевдомономолекулярной реакции /2/, дают небольшой разброс значений и не растут монотонно с увеличением времени протекания реакции. Это свидетельствует о том, что автокатализа под действием выделяющейся кислоты при реакции ацетилирования арилгидразидов диоутилгликолевой кислоты уксусным ангидридом не происходит. Для подтверждения этого нами были проведены дополнительные кинетические измерения с добавлением в реакционную смесь уксусной кислоты. Каких-либо изменений в скорости протекания реакции при этом замечено не было.

Это отличие в поведении арилгидразидов дисамещенных гликолевых кислот от ариламинов и бензгидразидов можно объяснить тем, что промежуточные соединения \bar{I} (см. схему механизма реакции), возникающие при взаимодействии арилгидразидов с уксусным ангидридом, не образуют с кислотой циклических переходных комплексов /11,12/ вследствие стерических препятствий и полярного влияния со стороны остатка дисамещенной гликолевой кислоты, а также возможного образования внутримолекулярной связи между X и атомом водорода амидного азота.

Кинетические данные, представленные в данной работе, показывают, что заметного отличия в механизме некаталитического ацилирования арилгидразидов дибутилгликолевой кислоты уксусным ангидридом и бензоилхлоридом /1/ нет. Например, реакционные константы для той и другой серий, как это уже указан-

на основании изложенного реакцию ацетилирования арил-гидразинов диацетиленовых гликолевых кислот в соответствии с механизмом, предложенным в работах /11,12/ для некаталитического ацилирования ариламинов, мы представляем следующим образом:



248

литература.

1. Г.С.Посягин, в.Ф.Усть-Качкинцев, И.С.Бердинский, Уч.зап. Пермского ун-та, 141, 327(1966).
2. И.С.Бердинский, Г.С.Посягин, в.Ф.Усть-Качкинцев, Н.Ф.Глухов, Реак. спосоон.орг. соедин., 4, 5(1967).
3. И.С.Бердинский, Г.С.Посягин, в.Ф.Усть-Качкинцев, Реакц. спосоон. орг. соедин., 4, 330(1967).
4. И.С.Бердинский, Г.Ф.Пискунова, Г.С.Посягин, Э.С.Поносова, И.М.Шевалдина, ЖОрХ, 3, 1645(1967).
5. И.С.Бердинский, Г.С.Посягин, в.Ф.Усть-Качкинцев, Реакц. спосоон. орган. соедин., 5, 350(1968).
6. И.С.Бердинский, Г.С.Посягин, Л.Н.Старостина, Реакц. спосоон. орган. соедин., 6, 129(1969).
7. И.С.Бердинский, Л.Н.Старостина, Г.С.Посягин, Л.В.Горшкова, труды уральских ун-тов, Орган. химия, 2, 69(1973).
8. И.С.Бердинский, Г.С.Посягин, Л.С.Никулина, Реакц. способн. орган. соедин., 8, 637(1971).
9. Г.С.Посягин, И.С.Бердинский, Г.В.Петрова, Реакц. спосоон. орган. соедин., 11, 355(1974).
10. Л.М.Литвиненко, А.М.Александрова, Укр. хим. ж., 27, 212(1961).
11. Н.М.Олейник, М.Н.Сорокин, Л.М.Литвиненко, Укр. хим. ж., 38, 343(1972).
12. Л.М.Литвиненко, Н.М.Олейник, Л.И.Курченко, Реакц. спосоон. орган. соедин., 6, 832(1969).
13. А.И.Греков, В.К.Скрипченко, ЖОрХ, 3, 1251(1967).
14. А.И.Греков, В.К.Скрипченко, ЖОрХ, 3, 1287(1967).
15. И.С.Бердинский, ЖОХ, 28, 1263(1958).
16. И.С.Бердинский, И.Д.Ицкова, ЖОХ, 33, 943(1963).
17. И.С.Бердинский, Э.Д.Алексеева, А.Ф.Червоновичкова, Н.А.Костарева, ЖОрХ, 2, 318(1966).
18. И.С.Бердинский, Н.И.Дугина, Н.Д.Бушина, И.В.Лорепанова, ЖОрХ, 1, 53(1965).

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ГИДРОЛИЗА БЕНЗОАТОВ XIII. ЩЕЛОЧНОЙ
ГИДРОЛИЗ $N(CH_3)_3^+$ -ЗАМЕЩЕННЫХ АЛКИЛБЕНЗОАТОВ В
ПРИСУТСТВИИ ДОБАВОК $NaClO_4$ И $NaCl$

В.М. Нуммерт, М.В. Пийрсалу

Тартуский государственный университет, лаборатория
химической кинетики и катализа, г. Тарту, ЭССР

Поступило 10 июня 1979г.

Исследована кинетика щелочного гидролиза $N(CH_3)_3^+$ -замещенных алкилбензоатов $C_6H_5COO(CH_2)_nN(CH_3)_3$ ($n = 1, 2$ и 3) в зависимости от концентрации добавок $NaClO_4$ и $NaCl$ при $50^\circ C$ в воде.

Для всех изученных алкилбензоатов обнаружены отрицательные солевые эффекты, которые в случае добавок $NaClO_4$ существенно превышают таковые, наблюдаемые для добавок $NaCl$.

Путем вычитания специфических составляющих солевого эффекта от соответствующих суммарных величин для заряженных заместителей вычислены чистые электростатические составляющие солевых эффектов. Последние уже не зависят от характера добавляемой соли.

Ранее¹⁻¹⁰ нами было изучено влияние добавок $NaCl$ на кинетику щелочного гидролиза ряда замещенных фенилтозилатов, а также фенил- и алкилбензоатов с заряженными и электронейтральными заместителями. В предыдущих работах¹¹⁻¹⁴ приведены данные о влиянии добавок $NaClO_4$ на кинетику щелочного гидролиза замещенных фенилбензоатов с заряженными и электронейтральными заместителями, алкилбензоатов и фенилтозилатов с электронейтральными заместителями. Было об-

наружено, что величины специфических солевых эффектов для электронейтральных заместителей линейно зависят от значений $\lg k$, где k — константа скорости при нулевой концентрации добавляемого электролита.

Исходя из данных о солевых эффектах для реакции щелочного гидролиза замещенных фенилбензоатов в присутствии добавок NaClO_4 и NaCl , была сделана попытка оценить для заряженных заместителей чисто-электростатические составляющие солевых эффектов, путем вычитания величин специфического солевого эффекта от соответствующих суммарных эффектов.

Оказалось, что указанные величины, найденные исходя из данных о влиянии добавок как NaClO_4 , так и NaCl , практически совпадают.

Представляет интерес проверить, остаются ли постоянными электростатические составляющие также для заряженных заместителей в алкильной части бензоатов, вычисленные исходя из данных в присутствии NaCl и NaClO_4 .

Экспериментальная часть

Изучалось влияние добавок NaClO_4 и NaCl на кинетику щелочного гидролиза алкилбензоатов с общей формулой

$\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}(\text{CH}_2)_n\text{N}(\text{CH}_3)_3^+\text{X}^-$, где $n = 1, 2$ и 3 при 50°C в воде.

Формохолинбензоатхлорид был синтезирован согласно методике¹⁵. Продукт перекристаллизовывался из ацетона. Т. пл. 194°C . Влияние добавок NaCl на кинетику щелочного гидролиза формохолинбензоатхлорида до ионной силы $0,4$ нами было изучено ранее⁴.

Холинбензоатйодид. Был использован продукт завода "Chemapol" без дополнительной очистки. Зависимость кинетики щелочного гидролиза от добавок NaCl в широком интервале ионной силы была изучена нами ранее⁴.

3-триметиламмонийпропилбензоатйодид был синтезирован в Московском институте тонкой химической технологии имени М.В. Ломоносова и любезно предоставлен в наше распоряжение С.В. Богатковым. Т. пл. 191°C . Зависимость кинетики щелочного гидролиза от добавок KCl до ионной силы $1,0$ при 25 и

Таблица I

Константы скорости щелочного гидролиза бензоатов $C_6H_5COO(CH_2)_nN(CH_3)_3^+$ в присутствии добавок $NaClO_4$ и $NaCl$ при 50° в воде. В скобках указана средняя квадратическая ошибка среднего арифметического

$10^3 \cdot C_{NaOH}$ м	C_{NaClO_4} м	k $M^{-1} \cdot сек^{-1}$	$10^3 \cdot C_{NaOH}$ м	C_{NaCl} м	k $M^{-1} \cdot сек^{-1}$
n = 1					
1,21	1,00	$12,43 \pm 0,42$	1,21	1,00	$20,97 \pm 0,78$
1,21	4,00	$6,28 \pm 0,33$	1,21	3,24	$15,54 \pm 0,55$
1,21	5,29	$4,83 \pm 0,24$	1,21	4,00	$13,25 \pm 0,59$
			1,21	4,84	$12,56 \pm 0,50$
n = 2					
2,25	—	$3,76 \pm 0,11$	4,51	0,0229	$3,36 \pm 0,05$
4,51	—	$3,85 \pm 0,16$	4,51	0,0617	$2,88 \pm 0,07$
4,51	1,00	$0,88 \pm 0,072$	4,51	0,0871	$2,82 \pm 0,07$
4,51	4,00	$0,362 \pm 0,008$	4,51	4,84	$1,05 \pm 0,02$
4,51	5,29	$0,292 \pm 0,012$	4,44	4,84	$0,959 \pm 0,036$
n = 3					
4,85	—	$0,925 \pm 0,023$	22,6	0,0422	$0,804 \pm 0,025$
9,70	—	$0,947 \pm 0,015$	22,6	0,0806	$0,652 \pm 0,032$
24,2	—	$0,896 \pm 0,017$	24,2	0,249	$0,585 \pm 0,025$
24,2	1,03	$0,255 \pm 0,005$	24,2	1,00	$0,461 \pm 0,009$
24,2	4,05	$0,0994 \pm 0,0031$	24,2	4,00	$0,338 \pm 0,014$
22,6	5,29	$0,0856 \pm 0,0040$	22,6	4,84	$0,332 \pm 0,006$

50°C была изучена С.В. Богатковым с сотрудниками¹⁶.

Использованная нами методика кинетических измерений приведена ранее.³

Кинетические измерения проводились в псевдомономолекулярных условиях при большом избытке NaOH. Константы скорости второго порядка вычислялись путем деления констант скорости k_1 на концентрацию щелочи. Измерения в присутствии добавок NaClO₄ и NaCl проводили в основном при больших концентрациях электролита $\sqrt{\mu} = 1,0, 2,0$ и $2,3$, поскольку основная цель настоящей работы была получить достоверные константы скоростей при $\sqrt{\mu} = 2,3$. Следует вспомнить, что в предыдущих наших работах сопоставляются кинетические данные именно при ионной силе $\sqrt{\mu} = 2,3$.

Измерения при каждой концентрации электролита повторялись 4–6 раз и вычислялись арифметические средние полученных констант скорости второго порядка. Соответствующие величины k при различных концентрациях NaClO₄ и NaCl приведены в таблице I.

Следует отметить, что константы скорости щелочного гидролиза 3-триметиламмонийпропилбензоата, полученные в настоящей работе около 2 раз больше, чем измеренные ранее¹⁶, используя KOH и в качестве добавляемой нейтральной соли KCl.

На рисунках 1, 2 и 3 представлены зависимости $\lg k$ щелочного гидролиза формохоллинбензоатхлорида, холлинбензоатйодида и 3-триметиламмонийпропилбензоатйодида от $\sqrt{\mu}$ в присутствии добавок NaCl и NaClO₄.

Обсуждение результатов

Для всех изученных алкилбензоатов C₆H₅COO(CH₂)_n(CH₃)₃⁺ отрицательные солевые эффекты в присутствии добавок NaClO₄ значительно больше, чем в случае добавок NaCl (см. рис. 1–3. и табл. 2).

В одной из предыдущих работ¹⁴ было найдено, что отрицательные солевые эффекты этой реакции в случае электронных заместителей также больше в присутствии добавок NaClO₄, чем в присутствии добавок NaCl. При $\sqrt{\mu} = 2,3$ для

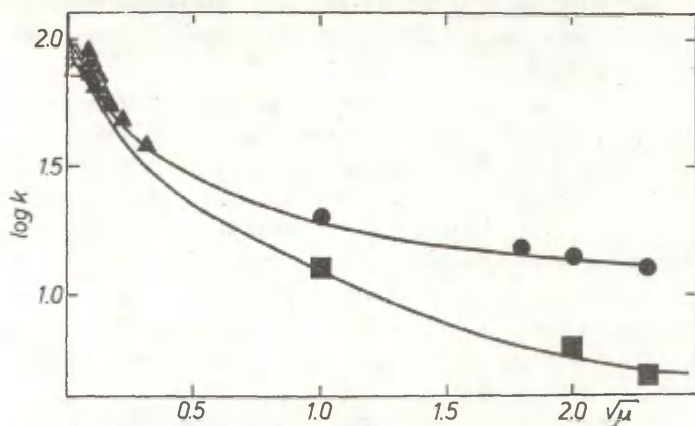


Рис. 1. Зависимость $\lg k$ щелочного гидролиза формохолин-бензоатхлорида от ионной силы $\sqrt{\mu}$ при 50°C.

- - добавки NaCl
- - добавки NaClO₄
- ▲ - добавки NaCl (работа⁴)
- △ - без добавок нейтральной соли (работа⁴)

электронейтральных заместителей мы имеем¹⁴:

$$\lg k^{\text{NaClO}_4} = -0,08(\pm 0,04) \lg k_0 - 0,49(\pm 0,01) \quad (1)$$

$$\lg k^{\text{NaCl}} = -0,09(\pm 0,03) \lg k_0 - 0,10(\pm 0,02) \quad (2)$$

где k_0 константа скорости при нулевой концентрации электролита.

Логично допустить, что в случае заряженных заместителей суммарный солевой эффект складывается из электростатического эффекта $\Delta \lg k_{el}$ и из специфической составляющей $\Delta \lg k_{sp}$ характерной для соединений с электронной-нейтральными заместителями. Путем вычитания специфической составляющей $\Delta \lg k_{sp}$ от суммарного солевого эффекта, для субстратов с заряженными заместителями можно найти

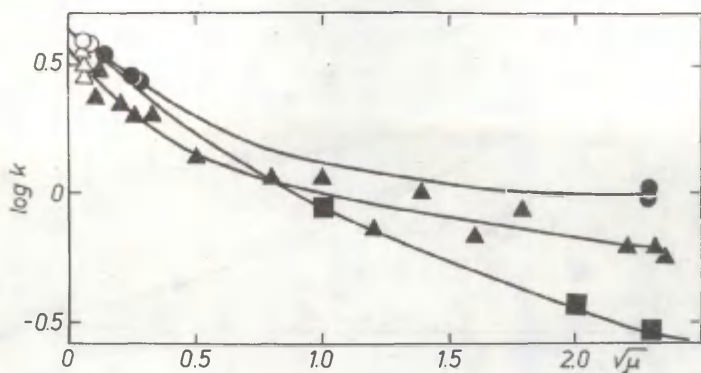


Рис. 2. Зависимость $\lg k$ щелочного гидролиза холинбензоатхлорида от ионной силы $\sqrt{\mu}$ при 50°C .

● — добавки NaCl

▲ — добавки NaCl по работе⁴

■ — добавки NaClO_4

Светлые точки относятся к измерениям без добавок нейтральной соли.

величины электростатических составляющих солевых эффектов:

$$\sum \Delta \lg k_{js}^{X\pm} - \Delta \lg k_{j(sp)}^{X\pm} = \Delta \lg k_{j(el)}^{X\pm} \quad (3)$$

где j обозначает реакционную серию. Общий вид уравнения для специфических солевых эффектов:

$$\Delta \lg k_{j(sp)}^X = a_{js} \lg k_{jo}^X + b_{js} \quad (4)$$

где s — обозначает раствор с постоянной концентрацией соли.

В рамках используемой нами модели¹⁷ в случае заряженных заместителей, при высоких концентрациях электролита субстрат находится в виде ионных пар и в суммарном солевом эффекте субстратов с заряженным заместителем следует учитывать специфический солевой эффект ионных пар:

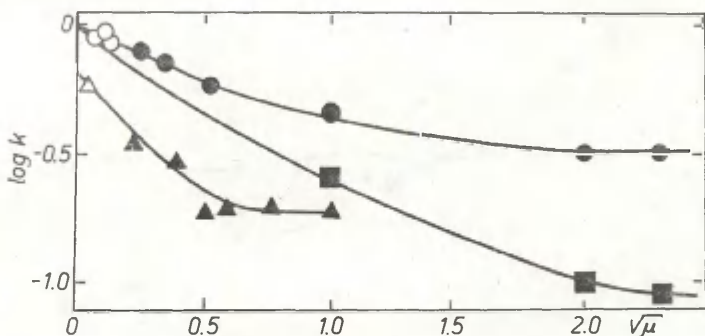


Рис. 3. Зависимость 3-триметиламмонийпропилбензоатиодида от ионной силы $\sqrt{\mu}$ при 50°C.

● — добавки NaCl

■ — добавки NaClO₄

▲ — добавки KCl (средние значения по работе¹⁶)

Светлые точки относятся к измерениям без добавок нейтральной соли.

$$\Delta \lg k_{j(sp)}^{X^+D^-} = a_{js}(\lg k_{jo}^{X^+} + \Delta \lg k_{j(el)}^{X^+}) + b_{js} \quad (5)$$

где через D^- обозначен противоион заместителя X^+ .

Из уравнения (5) следует, что

$$\begin{aligned} \Sigma \Delta \lg k_{js}^{X^+} &= \lg k_{js}^{X^+} - \lg k_{jo}^{X^+} = a_{js}(\lg k_{jo}^{X^+} + \Delta \lg k_{j(el)}^{X^+}) + \\ &+ \Delta \lg k_{j(el)}^{X^+} + b_{js} . \end{aligned}$$

или

$$\Sigma \Delta \lg k_{js}^{X^+} - a_{js} \lg k_{jo}^{X^+} - b_{js} = (a_{js} + 1) \Delta \lg k_{j(el)}^{X^+} \quad (6)$$

Согласно уравнению (6) можно вычислить величины электростатических составляющих солевых эффектов ($\Delta \lg k_{el}$) если известны суммарный солевой эффект и параметры a и b урав-

нения (4) для специфических солевых эффектов этой же реакции в присутствии данной конкретной нейтральной соли.

Величины $\Delta \lg k_{e1}$ для данного заряженного заместителя, вычисленные исходя из солевых эффектов в присутствии NaClO_4 и NaCl согласно уравнению (6), практически совпадают друг с другом (см. табл. 2).

С другой стороны, представляет интерес сопоставить экспериментальные значения $\Delta \lg k_{e1}$ и теоретически вычисленные величины электростатического эффекта¹⁷

$$\Delta \lg k_{e1} = \frac{QZ_1Z_2}{r} \quad (7)$$

где Z_1 и Z_2 — заряды реагентов, r — расстояние между зарядами в переходном состоянии в \AA , $Q = e^2/2,3 kT = 3,21$ при 50°C в воде. Однако, вычисленные значения $\Delta \lg k_{e1}$ зависят от выбора структуры переходного состояния. В работе¹⁷ была принята модель, согласно которой степень гетеролиза C—O связи в переходном состоянии близка к единице. Вычисленные согласно этой модели значения $\Delta \lg k_{e1}$ близки к экспериментальным значениям $\Delta \lg k_{\text{max}}$ для ряда межионных реакций. При исследовании солевых эффектов алкилбензоатов, содержащих заряженные заместители, Богатков¹⁶ приходит к выводу, что лучше согласуется с экспериментальными данными модель, согласно которой переходное состояние близко по структуре к промежуточному тетраэдрическому аддукту, и степень гетеролиза связи C—O в нем близка к 0. Теоретические величины $\Delta \lg k_{e1}$ вычисленные согласно двум указанным моделям, приведены в таблице 2.

Как видно из табл. 2, наши экспериментальные данные хорошо согласуются с последней моделью¹⁶, согласно которой переходное состояние близко по структуре к промежуточному тетраэдрическому аддукту.

Таким образом, при определении истинных величин электростатического составляющего необходимо количественно учитывать специфическое, неэлектростатическое влияние добавляемой нейтральной соли. Путем вычитания специфического составляющего от суммарного солевого эффекта для заряженных замести-

Таблица 2

Величины $\lg k_0$, наклоны ρ , $\sum \Delta \lg k$, $\Delta \lg k_{el}$ и
вычисленные значения $\frac{QZ_1 Z_2}{r}$ для щелочного гидролиза

$C_6H_5COO(CH_2)_nN(CH_3)_3$		при 50°C	
$n = 1$	*	$n = 2$	*
$\lg k_0$	2,05±0,03(4)	0,605±0,011 0,542±0,040(4)	0,008±0,01 -0,20(I6)
Наклон ρ	-1,31±0,17(4)	-0,54±0,07 -0,80±0,24(4)	-0,38±0,08 -0,77±0,16(I6)
Диапазон из- менения для выч. ρ	0,10 - 0,35	0,04 - 0,30 0,05 - 0,26(4)	0,07 - 0,26 0,07 - 0,51(I6)
$-\frac{QZ_1 Z_2}{r}$ (модель I ^a)	1,34(I6)	0,84 транс (I6) 1,17 гош (I6)	0,65 транс, транс 0,76 транс, гош
$-\frac{QZ_1 Z_2}{r}$ (модель II ^b)	0,76	0,60 транс 0,73 гош	0,48 транс, транс 0,55 транс, гош
<u>Добавки NaClO₄</u>			
$-\sum \Delta \lg k$	1,37	1,08	1,07
$-\Delta \lg k_{el}$	0,77	0,60	0,61
<u>Добавки NaCl</u>			
	0,95	0,56 0,75 (4)	0,48
$-\sum \Delta \lg k_{el}$	0,72	0,47 0,65 ^B	0,38
<u>Добавки KCl</u>			
$\sum \Delta \lg k^I$	-	-	0,48±0,17

* В скобках указана литературная ссылка

а) Степень гетеролиза C-O связи в переходном состоянии близка к единице¹⁷

б) Переходное состояние близко по структуре к промежуточному тетраэдрическому аддукту, степень гетеролиза C-O связи близка к 0^{16/}.

в) Вычислено исходя из значения $\sum \Delta \lg k$ в работе ^{4/}

г) Специфические солевые эффекты не изучены.

телей могут быть найдены истинные электростатические составляющие, которые в случае разных нейтральных солей практически совпадают.

ЛИТЕРАТУРА

1. В.М. Маремяэ, Т.О. Пюсса, В.А. Пальм. Реакц. способн. орг. соедин., 8(27)127(1971)
2. В.М. Маремяэ, В.А. Пальм. Реакц. способн. орг. соедин., 8(27)571(1971)
3. Т.О. Пюсса, В.М. Нуммерт (Маремяэ), В.А. Пальм. Реакц. способн. орг. соедин., 9, 697(1972)
4. Т.О. Пюсса, В.М. Нуммерт (Маремяэ), В.А. Пальм, 9, 871(1972)
5. В.М. Нуммерт (Маремяэ), М.К. Уудам. Реакц. способн. орг. соедин., 10, 863(1973)
6. В.М. Нуммерт, В.А. Пальм. Реакц. способн. орг. соедин., II, 579(1975)
7. В.М. Нуммерт, М.К. Уудам. Реакц. способн. орг. соедин., II, 599(1975)
8. В.М. Нуммерт, И.Г. Алакиви. Реакц. способн. орг. соедин., II, 609(1975)
9. В.М. Нуммерт, И.Г. Алакиви. Реакц. способн. орг. соедин., II, 911(1975)
10. В.М. Нуммерт, И.Г. Алакиви. Реакц. способн. орг. соедин., 13, 105(1976)
11. В.М. Нуммерт, И.Г. Алакиви. Реакц. способн. орг. соедин., 4, 547(1976)
12. В.М. Нуммерт, М.В. Пийрсалу. Реакц. способн. орг. соедин., 14, 273(1977)
13. В.М. Нуммерт, М.В. Пийрсалу, И.Г. Алакиви. Реакц. способн. орг. соедин., 15, 138(1978)
14. В.М. Нуммерт, М.В. Пийрсалу. Реакц. способн. орг. соедин.,

15, 249(1978)

15. R.R. Renshaw, J.C. Ware, J. Am. Chem.Soc., 47, 2990(1925).

16. С.В. Богатков, И.В. Кушленская, К.И. Романова. Реакц. способн. орг. соедин., II, 341(1974)

17. В.А. Пальм, В.М. Нуммерт, Т.О. Пюсса, М.М. Карельсон, И.А. Кошпель. Реакц. способн. орг. соедин., 10, 223 (1973).

ВЛИЯНИЕ СВОЙСТВ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА КОЭФФИЦИЕНТЫ
РАСПРЕДЕЛЕНИЯ. У. ИЗВЛЕЧЕНИЕ УКСУСНОЙ И ПРОПИ-
ОНОВОЙ КИСЛОТ ИЗ ВОДНОЙ СРЕДЫ ОРГАНИЧЕСКИМИ
РАСТВОРИТЕЛЯМИ

Р.Г.Макитра, Я.Н.Пирог, Д.И.Фильц.

Институт геологии и геохимии горючих ископаемых АН УССР,
Львов.

Поступило 12 июня 1979 г.

Исследовано распределение уксусной и пропио-
новой кислот между водой и 22 органическими
растворителями различных классов. Распреде-
ление подчиняется уравнению Нернста-Пилова:

$\lg K = n \lg C_{орг} - C_{вод}$. Значения n изменяют-
ся от 0,6 (анилин) до 2,2 (циклогексанон).

Величины $\lg K$ удовлетворительно коррелируют-
ся со свойствами растворителей линейным пяти-
параметровым уравнением, учитывающем специфи-
ческое и неспецифическое взаимодействие.

В предыдущих сообщениях^{1,2} нами было показано, что
распределение карбонильных соединений, фенолов, а также
котоновой кислоты между двумя фазами – водной и органичес-
кой – можно удовлетворительно описать посредством линейного
полипараметрового уравнения, учитывающего способность орга-
нической фазы к специфической и неспецифической сольватации.
Так как распределение карбоновых кислот усложняется явления-
ми их ассоциации, преимущественно димеризации, в органичес-
кой фазе и диссоциации в водной фазе³, интересным было про-
верить для них применимость предложенного уравнения.

В настоящей работе изучено распределение уксусной и
пропионовой кислот между водой и 22 органическими раствори-
телями. В литературе имеются многочисленные данные по извле-
чению этих кислот из воды, но, как правило, для относительно
коротких серий растворителей, а данные различных авторов

для одних и тех же экстрагентов часто заметно различаются между собой. Поэтому мы повторно изучили равновесное распределение этих кислот между водой и рядом органических растворителей.

Экспериментальная часть.

Растворители, а также кислоты очищались ректификацией и имели свойства, соответствующие литературным данным. Методика определений согласно работе^I. Расчеты проводились на ЭЦВМ "Мир-2".

Результаты и их обсуждение.

В табл. I приведены равновесные концентрации уксусной кислоты при ее распределении между двумя фазами, а в табл. 2 соответствующие данные для пропионовой кислоты. В обоих случаях во всем исследованном диапазоне концентраций соблюдается закон распределения Нернста-Шиллова $(C_{орг})^n / C_{вод} = K$. В табл. 3 приведены соответствующие значения "K" и "n", вычисленные по методу наименьших квадратов и их отклонения, а также коэффициенты корреляции "R" и среднеквадратичные ошибки "S" уравнения в логарифмической форме.

Аналогично работе^I логарифмы констант распределения кислот связаны со свойствами растворителей посредством линейного пятипараметрового уравнения свободных энергий:

$$\lg K = A_0 + A_1 \frac{n^2}{n^2 + 2} + A_2 \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 1} + A_3 \delta^2 + A_4 B + A_5 E$$

Свойства использованных растворителей, а также коррелируемые величины $\lg K$ для уксусной и пропионовой кислот приведены в табл. 4. Данные по распределению между водой и диметиланилином, дибензиловым эфиром, трикрезилфосфатом и бутилацетатом № 19-22 в расчетах не учитывались ввиду отсутствия в литературе необходимых параметров B и E.

Обработка всех данных для уксусной кислоты по этому уравнению приводит к довольно низкому общему коэффициенту корреляции $R = 0,902$. Однако исключение из рассмотрения данных для двух растворителей - хлороформа № 2 и этилацетата № 5 повышает величину R соответственно до 0,927 и 0,951, т.е. мы переходим в область удовлетворительной кор-

Таблица I

Равновесные концентрации распределения уксусной кислоты между водной и органической фазами в моль/л.

$C_{орг}$	$C_{вод}$	$C_{орг}$	$C_{вод}$	$C_{орг}$	$C_{вод}$
<u>1. Бензол</u>		0,0925	0,109	0,0054	0,0992
0,00074	0,0373	0,116	0,134	0,0062	0,1204
0,00147	0,0475	0,138	0,168	0,0074	0,1462
0,00210	0,0935	0,187	0,238	0,0156	0,2056
0,00232	0,1200	<u>4. Циклогексанон</u>		0,0210	0,276
0,00289	0,1412			0,0278	0,331
0,00336	0,1830	0,067	0,0140	0,0348	0,460
0,00420	0,2195	0,0732	0,0165	0,0632	0,560
0,00442	0,2831	0,075	0,0224	0,0724	0,900
0,00484	0,3121	0,098	0,043	<u>7. Бромбензол</u>	
0,00526	0,336	0,102	0,035	0,0012	0,089
0,00588	0,354	0,109	0,054	0,0018	0,152
<u>2. Хлороформ</u>		0,118	0,068	0,0020	0,249
0,00063	0,0131	0,135	0,078	0,0028	0,303
0,00105	0,0258	0,151	0,090	0,0038	0,377
0,00147	0,0569	0,154	0,083	0,0046	0,462
0,00336	0,0884	0,157	0,098	0,0052	0,523
0,00473	0,1055	<u>5. Этилацетат</u>		<u>8. Циклогексилхлорид</u>	
0,00420	0,1230	0,0132	0,0148	0,0042	0,120
0,00546	0,1765	0,0212	0,0262	0,0062	0,191
0,00609	0,1919	0,0302	0,0383	0,0074	0,240
0,00715	0,206	0,0402	0,0508	0,0092	0,302
0,0183	0,266	0,0500	0,0654	0,0101	0,350
0,0223	0,412	0,0618	0,0792	0,0111	0,362
0,0570	0,545	0,0742	0,0980	0,0140	0,440
<u>3. н-Бутанол</u>		0,0940	0,1192	0,0161	0,490
0,0200	0,0244	0,108	0,136	<u>9. Бензиловый спирт</u>	
0,0302	0,0372	<u>6. Анизол</u>		0,0512	0,0196
0,0414	0,0512	0,0012	0,0322	0,0622	0,0314
0,0530	0,0642	0,0030	0,0520	0,0704	0,0443
0,0654	0,0768	0,0046	0,0712		

Таблица I (продолжение)

$C_{орг}$	$C_{вод}$	$C_{орг}$	$C_{вод}$	$C_{орг}$	$C_{вод}$
0,0924	0,0562	0,0232	0,0904	0,0120	0,00656
0,1036	0,0768	0,0268	0,1136	0,01568	0,00804
0,1136	0,0902	0,0316	0,1381	0,01884	0,00953
0,1182	0,1316	0,0382	0,1550	<u>16. Нитробензол</u>	
0,1298	0,1456	0,0456	0,2002	0,0042	0,00826
0,1604	0,1656	0,0552	0,2264	0,0048	0,01160
<u>10. Дихлорэтан</u>		<u>13. Хлорбензол</u>		0,0062	0,01324
0,0012	0,0211	0,0016	0,1424	0,0090	0,0206
0,0024	0,0390	0,0028	0,1910	0,0130	0,0282
0,0032	0,0632	0,0044	0,2492	0,0158	0,0325
0,0036	0,0810	0,0052	0,3052	0,0173	0,0382
0,0042	0,1042	0,0070	0,4204	0,0196	0,0426
0,0051	0,1376	0,0084	0,5200	0,0215	0,0447
0,0060	0,1644	0,0102	0,5600	<u>17. Хинолин</u>	
0,0070	0,1908	0,0114	0,6160	0,00096	0,00152
0,0078	0,2212	<u>14. Дибуттиловый эфир</u>		0,00214	0,00282
0,0092	0,2496	0,00411	0,00216	0,00315	0,00394
<u>11. Циклогексанол</u>		0,00607	0,00499	0,00458	0,00499
0,0114	0,0096	0,0110	0,0104	0,00756	0,00764
0,0220	0,0200	0,01175	0,01136	0,00937	0,00910
0,0322	0,0302	0,01235	0,01288	0,01162	0,01004
0,0453	0,0420	0,01935	0,02102	0,01345	0,01180
0,0594	0,0534	0,02900	0,02512	<u>18. Анилин</u>	
0,0722	0,0656	0,02750	0,02396	0,00067	0,00474
0,0956	0,0812	0,0300	0,0336	0,00117	0,00707
0,1100	0,0968	0,0390	0,0387	0,00186	0,00907
0,1321	0,1248	<u>15. Трибутилфосфат</u>		0,00296	0,01064
0,1464	0,1308	0,00200	0,00090	0,00407	0,01278
<u>12. Бензонитрил</u>		0,00384	0,00210	0,00492	0,01570
0,0116	0,0344	0,00596	0,00315	0,00643	0,01900
0,0168	0,0512	0,00820	0,00414	0,00760	0,02142
0,0178	0,0684	0,00962	0,00522	0,00882	0,02668

Таблица I (продолжение)

$C_{\text{орг}}$	$C_{\text{вод}}$	$C_{\text{орг}}$	$C_{\text{вод}}$	$C_{\text{орг}}$	$C_{\text{вод}}$
<u>19. Дибензиловый эфир</u>					
0,0216	0,0412	0,0106	0,01515	0,0322	0,1362
0,0252	0,0782	0,0120	0,01815	0,0402	0,1776
0,0266	0,1028	0,0136	0,02104	<u>22. Бутилацетат</u>	
0,0330	0,1524	0,0159	0,02515	0,0064	0,0172
0,0354	0,1904	0,0180	0,0274	0,0098	0,0300
0,382	0,2522	0,0237	0,0339	0,0136	0,0420
0,0422	0,2966	<u>21. Трикрезилфосфат</u>		0,0185	0,0520
0,0472	0,3726			0,0198	0,0590
<u>20. Диметиланилин</u>		0,0032	0,0166	0,0258	0,0760
		0,0050	0,0318	0,0306	0,0961
0,00255	0,00415	0,0062	0,0416	0,0366	0,1122
0,00392	0,00693	0,0118	0,0660	0,0564	0,1790
0,00608	0,00962	0,0212	0,0874		
0,00784	0,01240	0,0240	0,1092		

Таблица 2

Равновесные концентрации распределения пропионовой
кислоты между органической и водной фазой в моль/л.

$C_{\text{орг}}$	$C_{\text{вод}}$	$C_{\text{орг}}$	$C_{\text{вод}}$	$C_{\text{орг}}$	$C_{\text{вод}}$
<u>1. Бензол</u>					
0,0054	0,052	0,1246	0,0258	0,0808	0,0406
0,0078	0,078	0,1512	0,0316	0,0916	0,0486
0,0108	0,100	0,1676	0,0380	0,1162	0,0576
0,0142	0,125	0,1764	0,0436	0,1404	0,0648
0,0206	0,149	0,2160	0,0503	0,1616	0,0764
0,0242	0,172	0,2492	0,0574	0,1836	0,0849
0,0306	0,196	0,2840	0,0708	<u>4. Анизол</u>	
0,0422	0,235	<u>3. Этилацетат</u>		0,0078	0,0320
<u>2. Циклогексанон</u>		0,0200	0,0142	0,0148	0,0582
0,0634	0,0112	0,0322	0,0198	0,0194	0,0804
0,0864	0,0152	0,0494	0,0272	0,0272	0,0982
0,1102	0,0202	0,0628	0,0342	0,0396	0,1208

Таблица 2 (продолжение)

$C_{\text{орг}}$	$C_{\text{вод}}$	$C_{\text{орг}}$	$C_{\text{вод}}$	$C_{\text{орг}}$	$C_{\text{вод}}$
0,0488	0,1512	0,0528	0,1436	0,0128	0,1184
0,0552	0,1714	0,0584	0,1640	0,0160	0,1432
0,0628	0,2532	0,0660	0,1784	0,0192	0,1772
0,0688	0,2674	0,0744	0,1922	0,0248	0,2104
<u>5. Бромбензол</u>		0,0844	0,2352	0,0370	0,2280
0,0020	0,0518	<u>8. Дихлорэтан</u>		<u>II. Трибутилфосфат</u>	
0,0032	0,0692	0,0020	0,0178	0,0272	0,0044
0,0048	0,0856	0,0040	0,0332	0,0582	0,0096
0,0058	0,0964	0,0072	0,0512	0,1022	0,0163
0,0060	0,1024	0,0114	0,0692	0,1254	0,0232
0,0074	0,1204	0,0134	0,0856	0,1842	0,0282
0,0114	0,1624	0,0174	0,1096	0,2214	0,0362
0,0122	0,1663	0,0242	0,1392	0,2612	0,0442
0,0182	0,2062	0,0302	0,1594	0,2916	0,0564
0,0258	0,2514	0,0354	0,1863	0,3512	0,0628
0,0344	0,3012	0,0508	0,2390	<u>12. Хинолин</u>	
0,0430	0,3514	<u>9. Бензонитрил</u>		0,0158	0,0158
<u>6. Циклогексилхлорид</u>		0,0137	0,0078	0,0260	0,0182
0,0036	0,0322	0,0244	0,0192	0,0554	0,0306
0,0048	0,0508	0,0336	0,0264	0,0572	0,0312
0,0078	0,0744	0,0516	0,0436	0,0708	0,0352
0,0106	0,1028	0,0644	0,0520	0,0920	0,0398
0,0124	0,1248	0,0742	0,0576	0,1216	0,0482
0,0166	0,1484	0,0884	0,0688	0,1710	0,0598
0,0184	0,1662	0,0984	0,0776	0,2340	0,0748
0,0220	0,1964	0,1128	0,0984	<u>13. Анилин</u>	
0,0250	0,2206	0,1342	0,1084	0,0052	0,0168
<u>7. Бензиловый спирт</u>		<u>10. Хлорбензол</u>		0,0126	0,0322
0,0150	0,0501	0,0010	0,0234	0,0220	0,0468
0,0204	0,0702	0,0018	0,0412	0,0332	0,0608
0,0304	0,0904	0,0042	0,0612	0,0502	0,0764
0,0372	0,1028	0,0062	0,0788	0,0652	0,0924
0,0424	0,1324	0,0098	0,1084		

Таблица 2 (продолжение)

$C_{орг}$	$C_{вод}$	$C_{орг}$	$C_{вод}$	$C_{орг}$	$C_{вод}$
0,0804	0,1012	14. Диметиланилин		0,0304	0,1292
0,0992	0,1203	0,0024	0,0176	0,0400	0,1502
0,1200	0,1364	0,0074	0,0388	0,0468	0,1902
0,1364	0,1536	0,0122	0,0560	0,0600	0,2174
		0,0188	0,0766	0,0812	0,2520
		0,0246	0,1040	0,0896	0,2862

Таблица 3

Параметры уравнений распределения уксусной и пропионовой кислот между органическими растворителями и водой

№	Растворитель	K	n	R	S
1	Бензол	0,0058±0,0011	1,208±0,075	0,981	0,065
2	Хлороформ	0,1171±0,0187	0,810±0,067	0,964	0,130
3	n-Бутанол	0,9115±0,0328	0,951±0,027	0,996	0,032
4	Циклогексанон	0,1761±0,0300	2,183±0,176	0,969	0,075
5	Этилацетат	0,6841±0,0167	1,049±0,018	0,999	0,015
6	Анизол	0,1155±0,0103	0,872±0,046	0,984	0,079
7	Бромбензол	0,0044±0,0014	1,145±0,123	0,972	0,070
8	Циклогексилхлорид	0,0237±0,0025	1,061±0,050	0,993	0,025
9	Бензил. спирт	0,1549±0,0219	1,926±0,137	0,983	0,063
10	Дихлорэтан	0,0084±0,0010	1,300±0,052	0,994	0,042
11	Циклогексано́л	1,0834±0,0226	1,009±0,016	0,999	0,017
12	Бензонитрил	0,1117±0,0114	1,233±0,064	0,991	0,040
13	Хлорбензол	0,0485±0,0053	0,789±0,048	0,989	0,037
14	Дибутиловый эфир	0,0672±0,0064	1,111±0,052	0,991	0,050
15	Трибутилфосфат	1,7340±0,0597	1,042±0,030	0,998	0,026
16	Нитробензол	0,0488±0,0035	0,988±0,036	0,995	0,028
17	Хинолин	1,816±0,0270	0,771±0,011	0,999	0,012
18	Анилин	0,0946±0,0489	0,623±0,034	0,990	0,036
19	Дибензилов. эфир	0,0004±0,0001	2,830±0,192	0,984	0,063
20	Диметиланилин	0,0863±0,0038	0,937±0,022	0,998	0,020

Таблица 3 (продолжение)

№	Растворитель	K	n	R	S
21	Трикрезилфосфат	0,3882±0,0407	0,845±0,054	0,988	0,059
22	Бутилацетат	0,2809±0,0110	1,046±0,023	0,998	0,019
Пропионовая кислота					
1	Бензол	0,4204±0,0275	0,711±0,036	0,992	0,029
2	Циклогексанон	2,8739±0,0962	1,259±0,039	0,996	0,024
3	Этилацетат	3,0376±0,0537	0,815±0,015	0,999	0,014
4	Анизол	0,4950±0,0196	0,845±0,026	0,997	0,026
5	Бромбензол	0,3904±0,0083	0,6290±0,01	0,999	0,014
6	Циклогексильхлорид	0,1313±0,081	0,954±0,031	0,996	0,026
7	Бензиловый спирт	0,5445±0,0228	0,854±0,030	0,995	0,022
8	Дихлорэтан	0,3699±0,0089	0,804±0,013	0,999	0,017
9	Бензонитрил	0,9308±0,0470	1,130±0,039	0,995	0,037
10	Хлорбензол	0,5003±0,0234	0,636±0,021	0,995	0,033
11	Трибутилфосфат	5,4834±0,1570	1,037±0,031	0,997	0,032
12	Хинолин	6,1688±0,2320	0,581±0,031	0,990	0,016
13	Анилин	1,8176±0,0290	0,654±0,011	0,999	0,016
14	Диметиланилин	0,5180±0,0153	0,788±0,018	0,998	0,027

реляции⁴. Тогда зависимость константы распределения уксусной кислоты между органической фазой и водой от свойств органической фазы описывается уравнением:

$$\lg K = -3,671 + 2,941 \frac{n^2-1}{n^2+2} + 4,745 \frac{\varepsilon-1}{2\varepsilon+1} - 10,79 \delta^2 + 0,00435 B + 0,0850 E \text{ с } R = 0,958, S = 0,303 \text{ и парными коэффициентами корреляции } Z_{01}=0,235; Z_{02}=0,491; Z_{03}=0,143; Z_{04}=0,844; Z_{05}=0,462.$$

Как видно из величин парных коэффициентов корреляции и коэффициентов регрессии, наиболее значимым параметром, влияющим на процесс экстракции уксусной кислоты является основность растворителя, т.е. важнейшее значение имеет кислотно-основное взаимодействие (нуклеофильная сольватация CH_3COOH), однако и другие виды ее сольватации оказывают значительное повышающее влияние на величину K , за исключе-

нием плотности энергии когезии органической фазы, уменьшающей эту величину. При исключении отдельных параметров по корреляция значительно ухудшается, а в случае исключения параметра основности "В" совершенно нарушается. Значения для четырехпараметровых уравнений при поочередном исключении отдельных параметров равны соответственно: 0,947; 0,891; 0,929; 0,728; 0,913.

На рис. I представлена зависимость $y' = \lg K - f(n) - f(\epsilon) + f(\delta^2) = f(B)$

Похожие результаты были получены и для пропионовой кислоты. Для всех 13 изученных растворителей корреляция неудовлетворительна ($R = 0,918$), однако при исключении данных для циклогексилхлорида (18) для оставшихся 12 точек получаем удовлетворительную корреляцию:

$$\lg K = 0,788 - 4,016 \frac{n^2-1}{n^2+2} + 0,670 \frac{\epsilon-1}{2\epsilon+1} - 3,618 \delta^2 + 0,00312 B - 0,0134 E$$

с $R = 0,976$ и $S = 0,137$ и парными коэффициентами корреляции $z_{01} = 0,153$; $z_{02} = 0,459$; $z_{03} = 0,300$; $z_{04} = 0,833$; $z_{05} = 0,058$. Соответствующая зависимость $y' = \lg K - f(n) - f(\epsilon) + f(\delta^2) + f(B)$ представлена на рис. 2.

В отличие от уксусной кислоты, здесь увеличивает величину $\lg K$ только параметры основности (наиболее значимый) и полярности, а остальные ее уменьшают. Однако процесс исключения отдельных параметров по⁵ указывает на практическую незначимость параметров полярности и электрофильности и окончательно процесс распределения пропионовой кислоты между двумя фазами — органической и водной — можно описать следующими 4-х или 3-х параметровыми уравнениями:

$$\lg K = 1,139 - 4,655 \frac{n^2-1}{n^2+2} - 2,824 \frac{\epsilon-1}{2\epsilon+1} + 0,00331 B - 0,0169 E$$

с $R = 0,973$ и $S = 0,146$.

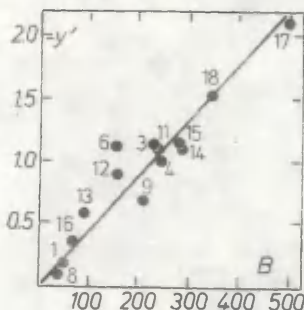


Рис. I. Зависимость $y' = \lg K - f(n) - f(\epsilon) + f(\delta^2) = f(B)$ для распределения CH_3COOH .

$$\lg K = 0,704 - 3,598 \frac{n^2-1}{n^2+2} + 0,822 \frac{\varepsilon-1}{2\varepsilon+1} - 4,688 \delta^2 + 0,00302 B \quad c \quad K = 0,973 \quad \text{и} \quad S = 0,149$$

$$\lg K = 1,133 - 4,291 \frac{n^2-1}{n^2+2} - 4,012 \delta^2 + 0,00322 B \quad c \quad K = 0,969 \quad \text{и} \quad S = 0,136.$$

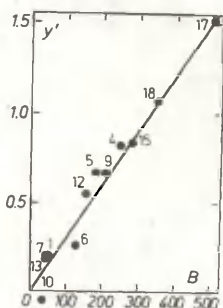


Рис. 2. Зависимость $\lg K$ от $f(n) + f(\varepsilon) + f(\delta^2) + f(B)$ для распределения C_2H_5COOH .

Проведенные исследования подтверждают применимость линейного пятипараметрового уравнения, учитывающего различные виды взаимодействия в растворах для описания распределения карбоновых кислот между водой и органической фазой. Предложенное уравнение позволяет заранее определять величину "K" по известным свойствам растворителей. Однако необходимо подчеркнуть, что не обязательно

растворитель с максимальным значением "K" будет лучшим промышленным экстрагентом кислот из водных растворов. В отличие от описанных в предыдущих сообщениях фенолов и карбонильных соединений, карбоновые кислоты способны к диссоциации и ассоциации в растворах, на что указывают отличные от единицы величины "n"; вследствие этого, определенные по полученному уравнению значения коэффициентов распределения будут равны экспериментальным только при $n = 1$ или когда член $n \lg C_{орг}$ в уравнении $\lg K = n \lg C_{орг} - \lg C_{вод}$ будет равным нулю, т.е. при $C_{орг} = 1$, когда $K = 1/C_{вод}$. Укажем еще, что попытка корреляции между величинами "n" и свойствами растворителей не привела к успеху.

Как видно из приведенных данных, максимальные значения констант распределения в случае уксусной кислоты отмечаются для хинолина (1,82), трибутилфосфата (1,7), пиклогексанола (1,08) и бутанола (0,91); минимальные же значения — для углеводородов, галогенуглеводородов и простых эфиров. Интересно,

Таблица 4

Логарифмы констант распределения уксусной (K_1) и пропионовой (K_2) кислот между органической фазой и водой и параметры органических растворителей.

№	Растворитель	$\log K_1$	$\log K_2$	$\frac{n-1}{n+2}$	$\frac{\epsilon-1}{\epsilon+1}$	δ^2	B	E
1	Бензол	-2,2366	-0,3762	0,2947	0,231	0,085	48	2,1
2	Хлороформ	-0,9314	-	0,2653	0,359	0,088	14	3,28
3	n-Бутанол	-0,0262	-	0,2421	0,457	0,108	231	10,3
4	Циклогексанон	-0,7542	0,4585	0,2699	0,461	0,104	242	0,5
5	Этилацетат	-0,1649	0,4825	0,2275	0,385	0,082	181	1,6
6	Анизол	-0,9374	-0,3054	0,3030	0,344	0,097	155	1,4
7	Бромбензол	-2,3565	-0,4085	0,3232	0,373	0,096	40	0
8	Циклогексоилхлорид	-1,6253	-0,8817	0,2715	0,408	0,074	40	(0)
9	Бензиловый спирт	-0,8099	-0,2539	0,3136	0,448	0,169	208	10,9
10	Дихлорэтан	-2,0757	-0,4319	0,2661	0,431	0,108	40	0
11	Циклогексанол	-0,0348	-	0,4408	0,452	0,124	242	(6,2)*
12	Безонитрил	-0,9519	-0,0311	0,3084	0,471	0,123	155	0
13	Хлорбензол	11,3142	-0,3008	0,3064	0,377	0,087	38	0
14	Дибутиловый эфир	-1,1726	-	0,2421	0,289	0,061	285	0
15	Трибутилфосфат	-0,2390	0,7990	0,2560	0,470	0,040	280	2,4
16	Нитробензол	-1,3116	-	0,3198	0,479	0,113	67	0
17	Хинолин	-0,2592	0,7902	0,3525	0,423	0,113	494	0
18	Анилин	-0,0241	0,2595	0,3553	0,398	0,121	346	6,2

*Значение E взято для $E_2\text{CHON}$

что низкие значения констант, около 0,09, наблюдаются и для аминов — анилина и диметиламина. Однако фактическое извлечение зависит и от величины "n" — максимальное значение $n \approx 2,18$ отмечается для циклогексанона; такие же большие значения n свойственны и дибензиловому эфиру ($n \approx 2,8$) и бензиловому спирту ($n \approx 1,93$), однако экстракция этими растворителями нецелесообразна вследствие низких значений "K". Такие величины "n" указывают на практически полную димеризацию (или частичную тримеризацию) уксусной кислоты в этих растворителях. Заметна димеризация также в дихлорэтаноле ($n \approx 1,3$), бензонитриле ($n \approx 1,25$) и бензоле ($n \approx 1,2$).

Аналогичные зависимости наблюдаются и для пропионовой кислоты, однако там величины "K" во всех случаях больше, а величины "n" — меньше и в большинстве случаев $n < 1$.

Практически лучшими экстрагентами уксусной кислоты являются циклогексанон (соотношение $C_{орг}/C_{вод}$ изменяется с увеличением концентрации растворенной кислоты от ~ 5 до 1,6) и, особенно, трибутилфосфат ($C_{орг}/C_{вод} \approx 2$). Для остальных растворителей соотношение концентраций не так благоприятно, в нашем случае оно приближается к единице (бутанол, этилацетат, бензиловый спирт, циклогексанол, дибутиловый эфир, хинолин) или будет даже значительно ниже этой цифры. Понятно, что для пропионовой кислоты концентрация в органической фазе выше, однако ряд эффективности экстрагентов остается таким же — лучшими экстрагентами остаются циклогексанон и трибутилфосфат ($C_{орг}/C_{вод} \approx 5$).

Л и т е р а т у р а

1. Р.Г.Макитра, Я.Н.Пирог, А.М.Зелизный, М.А.Даниель де Агуар, В.А.Миколаев, В.А.Романов. Реакц.способн.органич.соед. 14, 437 (1977).
2. Р.Г.Макитра, Я.Н.Пирог. Реакц.способн.органич.соед. 15, 547 (1978)
3. Я.М.Павловская, А.К.Чарыков, В.И.Тихомиров. ЖОХ 47, 536 (1975).
4. В.А.Пальм. Основы количественной теории органических реакций. "Химия", Л.1977, стр.315.
5. N.B.Chapman, M.R.J.Dack, D.J.Newman, J.Shorter, and R.Wilkinson. J.Chem.Soc.1974, Perkin Trans.p.II,962

ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА СКОРОСТЬ РАСПАДА ПЕРЕКИСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Н.С.Цветков, В.Я.Луковский, Р.Г.Макитра, Я.Н.Пириг.

Львовский государственный университет им.И.Я.Франко
Институт геологии и геохимии горючих ископаемых
АН УССР, Львов

Поступило 12 июня 1979г.

Влияние растворителей на скорость термического разложения трет-бутилового эфира надмуравьиной кислоты и на реакции димеризации 2,4,6-трифенилфеноксильных радикалов и диссоциации полученной перекиси удовлетворительно описывается пятипараметровым линейным уравнением

$$\lg k = A_0 + A_1 f(n) + A_2 f(\epsilon) + A_3 \delta^2 + A_4 B + A_5 E$$

Влияние растворителей на скорость химических реакций является одним из важнейших вопросов химической кинетики. Как показано на многочисленных примерах в работе¹, для геотеролитических реакций величина $\lg k$ в общем случае зависит от факторов специфической и неспецифической сольватации. Влияние растворителей на скорость радикальных реакций изучено значительно меньше; наиболее изученными в этом отношении являются реакции окисления органических соединений².

В предыдущем сообщении³ нами было показано, что четырехпараметровое уравнение Коппеля и Пальма

$$\lg k = A_0 + A_1 f(n) + A_2 f(\epsilon) + A_3 B + A_4 E$$

применимо для описания влияния растворителей на скорость термического разложения полимерной перекиси азелаиновой кислоты, причем значимыми являются только факторы полярности и основности растворителей. Знаки коэффициентов регрессии при этих параметрах положительные, т.е. происходит сольватация вещества в активированном состоянии, или, ина-

че говоря, сольватация благоприятствует распаду молекулы, очевидно, в результате ослабления связи $O - O$.

Интересно было проверить применимость линейного полипараметрового уравнения для описания влияния растворителей на разложение других перекисных соединений. С этой целью нами были проанализированы экспериментальные результаты работ^{4,5} по распаду трет-бутильного эфира надмуравьиной кислоты в присутствии пиридина и по обратимой рекомбинации 2,4,6-трифенилфеноксильных радикалов. Соответствующие значения логарифмов констант скоростей $\lg k$ и параметров растворителей приведены в табл. I и 2.

Из данных работы⁴ пришлось исключить результаты по скорости распада в дифенилметане и стироле, так как для этих растворителей отсутствуют числовые данные о параметрах основности "В" и электрофильности "Е", а для ряда других растворителей данные по В и Е приняты равными их значениям для ближайших гомологов (соответствующие данные для Е приведены в таблице в скобках, а для В отмечены в примечаниях). Результаты расчета для оставшихся 18 растворителей превосходно коррелируются по четырехпараметровому уравнению:

$$\lg k \cdot 10^3 = -3,429 + 4,247 \frac{\epsilon-1}{2\epsilon+1} + 8,738 \frac{n^2-1}{n^2+1} + 0,00078 В + 0,171 Е с R = 0,994 \text{ и } S = 0,042 \text{ и парными коэффициентами корреляции } \rho_{01} = 0,862; \rho_{02} = 0,275; \rho_{03} = 0,059; \rho_{04} = 0,484.$$

При поочередном исключении отдельных параметров по⁶ значения общего коэффициента корреляции снижаются соответственно до 0,716; 0,909; 0,987; и 0,900. Таким образом, как величина парного коэффициента корреляции, так и обработка по⁶ указывают на практическую незначимость параметра основности. Процесс разложения перэфира $HC(=O)-O-(CH_3)_3$ с удовлетворительной точностью описывается трехпараметровым уравнением: $\lg k \cdot 10^3 = -3,056 + 4,348 \frac{\epsilon-1}{2\epsilon+1} + 7,824 \frac{n^2-1}{n^2+1} + 0,165 Е с R = 0,987 \text{ и } S = 0,105$. Соответствующая зависимость $y' = \lg k \cdot 10^3 + 3,056 - 7,824 \frac{n^2-1}{n^2+1} - 0,165 Е = f(\frac{\epsilon-1}{2\epsilon+1})$ представлена на рис. I.

Эти же данные работы⁴ для 13 растворителей были прове-

Таблица I

Константы скорости распада $\text{HC} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \end{smallmatrix} \text{O} - \text{C}(\text{CH}_3)_3$ в присутствии пиридина в различных растворителях по⁴ и параметры растворителей

№	Растворитель	$k \cdot 10^3$ моль ⁻¹ ·сек	$\lg k + 3$	$\frac{\varepsilon-1}{2\varepsilon+1}$	$\frac{n^2-1}{n^2+1}$	B	E
I	нитробензол	212	2,3263	0,4147	0,4788	67	0
2	нитрометан	167	2,2227	0,3126	0,4808	65	5,1
3	дихлорметан	69	1,8388	0,3398	0,4217	23	2,7
4	хлороформ	45,2	1,6551	0,3357	0,3587	14	3,28
5	хлорбензол	40,9	1,6117	0,3968	0,3775	38	0
6	п-хлортолуол	39,7	1,5988	0,3954	0,3860	38*	(0)
7	тетрагидрофуран	30,8	1,4886	0,3292	0,4049	287	0
8	диоксан	23,0	1,3617	0,3385	0,2231	237	4,2
9	бензол	21,5	1,3324	0,3852	0,2306	48	2,1
10	толуол	17,7	1,2480	0,3829	0,2395	58	1,3
11	кумол	15,1	1,1790	0,3806	0,2396	56	(1)
12	п-ксилол	13,7	1,1367	0,3822	0,2292	68	(1)
13	п-цимол	11,7	1,0682	0,3791	0,2277	60**	(1)
14	дибутиловый эфир	7,01	0,8457	0,3239	0,2893	285	0
15	CCl_4	6,08	0,7839	0,3615	0,2261	0	0
16	циклогексен	3,79	0,5786	0,3531	0,2243	97	(0)
17	циклогексан	2,11	0,3222	0,3408	0,2027	0	0
18	н-гептан	1,52	0,1818	0,3164	0,1906	0	0

*) взято величину для хлорбензола

**) взято величину для трет-бутилбензола

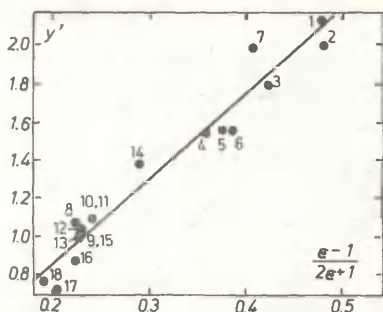


Рис. I. Зависимость $y' = L_2 k \cdot 10^3 + 3,056 - 7,824 f(n) - 0,165 \epsilon = f(\epsilon)$ для термического распада трет-бутилового эфира надмуравьиной кислоты.

указывают, что как специфическая, так и неспецифическая сольватация благоприятствуют разрыву связи O - O и распаду молекулы. Роль специфической электрофильной сольватации сводится, очевидно, к образованию растворителем с перекисью донорно-акцепторного комплекса по карбонильному кислороду, в результате чего ослабляется прочность связи O - O. Ранее нами было показано, что перекись энантила образует комплекс с $OSCl_4$ (слабым акцептором электронов)⁸; а в работе⁹ доказано спектрофотометрически наличие взаимодействия между перекисями и электрофильными спиртами. Действительно, максимальная скорость распада наблюдается в акцепторных растворителях - нитробензоле, нитрометане, CH_2Cl_2 , $CHCl_3$. Однако важную роль для активации молекулы играют также и факторы неспецифической сольватации, на что указывает значительное снижение величины R при их исключении и большая величина парного коэффициента корреляции по поляризуемости $Z = 0,863$.

Интересно отметить, что хотя в процессе распада перафира $HC^O-O-(CH_3)_3$, как и при распаде полимерной перекиси азелаиновой кислоты³, сольватация благоприятствует распаду, однако в первом случае основное влияние оказывают поляризуемость и электрофильность растворителя, а во втором - по-

рены в работе⁷ на однопараметровую корреляцию с параметром электрофильности Райхардта E_T , однако был получен только довольно низкий коэффициент корреляции $R = 0,929$. Таким образом, учет неспецифической сольватации перафира посредством полипараметрового уравнения существенно улучшает корреляцию.

Положительные знаки коэффициентов регрессии при всех членах уравнения

Таблица 2
Логарифм констант скоростей димеризации ($K \cdot 10^{-7} \frac{\text{моль}}{\text{л} \cdot \text{сек}}$) и диссоциации ($K \cdot 10^{-3} \frac{\text{сек}}{\text{л}}$) трифенилфеноксильных радикалов по ⁵ в растворителях и параметры растворителей

№	Растворитель	$\lg K_1$	$\lg K_2$	$\lg K_3$	$\lg K \cdot 10^5$	$\frac{n^2-1}{n^2+2}$	$\frac{\varepsilon-1}{2\varepsilon+1}$	δ^2	B	E
1	гексан	1,7324	0,2041	-0,5229	0,2289	0,185	0,054	0	0	0
2	CCl ₄	1,2430	0,2430	0,0000	0,2742	0,225	0,076	0	0	0
3	толуол	0,8451	0,3222	0,4771	0,2926	0,238	0,080	58	1,3	1,3
4	бензол	0,8129	0,4150	0,6021	0,2947	0,231	0,085	48	2,1	2,1
5	диоксан	0,2788	0,4771	1,2041	0,2543	0,223	0,110	237	4,2	4,2
6	хлорбензол	0,0414	0,3010	1,2553	0,3064	0,377	0,087	38	0	0
7	хлороформ	-0,3010	0,0414	1,3424	0,2667	0,359	0,088	14	3,3	3,3
8	нитродин	-0,6576	-0,2696	1,3979	0,2989	0,441	0,104	472	0	0
9	диметилформамид	-0,2228	0,1461	1,1761	0,2584	0,488	0,121	319	2,6	2,6
10	трет-бутанол	0,2430	-0,2798	0,4771	0,2341	0,434	0,113	247	9,0	9,0
11	ацетонитрил	0,4150	0,4624	1,0414	0,2119	0,480	0,152	160	5,2	5,2
12	изопропанол	0,7404	0,2175	0,4771	0,2302	0,460	0,137	236	8,7	8,7
13	н-бутанол	0,7924	0,3979	0,6021	0,2400	0,458	0,112	230	10,8	10,8
14	н-пропанол	0,9085	0,5052	0,6021	0,2344	0,455	0,137	237	10,6	10,6
15	этанол	0,9345	0,4150	0,4771	0,2214	0,469	0,158	235	11,6	11,6
16	метанол	0,7782	0,6233	0,8451	0,2033	0,477	0,196	218	14,9	14,9
17	этиленгликоль	0,1761	-0,3468	0,4771	0,2592	0,483	0,318	224	15,0	15,0

лярность и основность, что, очевидно, следует приписать различному химическому характеру группировок $R-C \equiv O-O-R'$ и $R-C \equiv O-O-C \equiv O-R$ и, в результате, различному характеру их сольватации.

Полипараметровое уравнение применимо также для описания влияния растворителя на скорость обратимых реакций димеризации 2,4,6-трифенил феноксильных радикалов и распада димеров⁵:

$$2 \text{ } \overset{\cdot}{\text{O}} \xrightarrow[2K-1]{2K_1} \text{Д}$$

и на величину константы равновесия "К" этой реакции, хотя получаемая корреляция немного хуже, чем в предыдущем случае. Авторы работы⁵ при попытке коррелировать величину $\lg k_1$ с параметром электрофильности E_T Райхардта⁷, включающем в себя частично и факторы неспецифической сольватации¹⁰, установили наличие V-образной зависимости. Углеводороды и галогенуглеводороды лежат на одной ветви зависимости, где с повышением E_T скорость снижается, а в полярных растворителях — спиртах, ацетоне, диметилформамиде — скорость димеризации с ростом E_T увеличивается. Минимальная скорость наблюдается в пиридине. Однако ряд растворителей (гликоль, этанол, метанол) вообще не укладываются на полученную зависимость. Авторы работы⁵ объясняют низкие значения k в хлороформе или пиридине специфической сольватацией радикалов этими растворителями. Однако характер сольватации донорным пиридином и акцептерным хлороформом должен быть различным.

Попытка обобщения всего массива данных работы⁵ по пятипараметровому линейному уравнению, включающему, кроме параметров полярности, поляризуемости, основности и электрофильности еще плотность энергии когезии:

$$\lg k = A_0 + A_1 \frac{n^2-1}{n^2+2} + A_2 \frac{\epsilon-1}{2\epsilon+1} + A_3 \delta^2 + A_4 B + A_5 E$$

приводит к низкому общему коэффициенту корреляции $R=0,847$. Однако исключение из рассмотрения всего трех точек — хлороформа (№7), диоксана (№5) и трет-бутанола (№10) позволяет повысить величину R соответственно до 0,942; 0,978 и 0,981, т.е. перейти в область хорошей корреляции. Получено уравнение:

$$\lg k \cdot 10^7 = 4,693 - 8,660 \frac{n^2-1}{n^2+2} - 4,294 \frac{\varepsilon-1}{2\varepsilon+1} - 3,562 \delta^2$$

$-0,000991 B + 0,073 E$ с $R=0,981$, $S=0,151$ и парными коэффициентами корреляции $z_{01}=0,411$; $z_{02}=0,562$; $z_{03}=0,267$; $z_{04}=0,682$ и $z_{05}=0,777$.

Отрицательные знаки коэффициентов регрессии при всех параметрах, за исключением электрофильности, показывают, что как неспецифическая, так и нуклеофильная сольватация стабилизируют радикал и препятствуют реакции его димеризации, в то же время электрофильная сольватация благоприятствует димеризации, что соответствует правой ветви V -образной зависимости $\lg k$ от E^5 . Наличие такой V -образной зависимости вызвано, очевидно, суммированием двух противоположных тенденций влияния растворителя.

Поочередное исключение отдельных параметров по⁶ приводит к пяти четырехпараметровым уравнениям с $R=0,921$; $0,910$; $0,960$; $0,973$; и $0,932$ соответственно. Таким образом, наименее значимыми оказываются параметры основности "В" и плотности энергии когезии δ^2 . При их исключении получены следующие уравнения:

$$\lg k \cdot 10^7 = 5,111 - 9,404 \frac{n^2-1}{n^2+2} - 5,446 \frac{\varepsilon-1}{2\varepsilon+1} - 3,295 \delta^2 + 0,075 E$$

с $R=0,973$ и $S=0,170$ и

$$\lg k \cdot 10^7 = 5,478 - 11,183 \frac{n^2-1}{n^2+2} - 5,838 \frac{\varepsilon-1}{2\varepsilon+1} + 0,043 E$$

с $R=0,954$ и $S=0,209$.

Пятипараметровое линейное уравнение применимо также и для описания влияния растворителя на обратную реакцию диссоциации перекиси ($\lg k_{-1}$) и, соответственно, на константу равновесия реакции $\lg K = \lg k/k_{-1}$. Однако корреляция здесь хуже, что, возможно, обусловлено меньшей точностью определения величины k_{-1} (согласно⁵ ошибка определения $k_{-1} \pm 20\%$, а $k_{-1} \pm 50\%$). Коэффициент корреляции для 14 точек (без №5,7,10) для k_{-1} равен всего $R=0,916$, а при исключении добавочно точки №12 (изопропанол) повышается до всего $R=0,939$, т.е. все еще находится в пределах "плохой" корреляции. Для 13 точек получены уравнения:

$$\lg k \cdot 10^{-3} = 0,234 - 0,197 \frac{n^2-1}{n^2+2} + 0,934 \frac{\varepsilon-1}{2\varepsilon+1} - 1,253 \delta^2 - 0,00145B + 0,0326 E$$

с $R=0,939$ и $S=0,097$

$$\lg K \cdot 10^5 = -3,397 + 10,02 \frac{n^2-1}{n^2+2} + 4,355 \frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+1} - 2,226 \delta^2 + \\ + 0,0001 V + 0,0027 E \quad \text{с } K = 0,911 \text{ и } S = 0,271$$

Для первого уравнения практически незначимым оказывается параметр поляризуемости, для второго — основности. Окончательно процесс диссоциации удовлетворительно описывается уравнениями:

$$\lg k \cdot 10^3 = 0,179 + 0,956 \frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+1} - 1,303 \delta^2 - 0,00147 V + 0,0337 E \\ \text{с } K = 0,939 \text{ и } S = 0,097 \\ \text{и } \lg k \cdot 10^5 = -3,438 + 10,094 \frac{n^2-1}{n^2+2} + 4,468 \frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+1} - 2,251 \delta^2 + \\ + 0,0025 E \quad \text{с } K = 0,911 \text{ и } S = 0,271$$

Таким образом, на примере анализа данных по термическому разложению полимерной перекиси азелаиновой кислоты³ и трет-бутилового эфира надмуравьиной кислоты⁴, а также обратной димеризации — диссоциации трифенилфеноксильных радикалов показана применимость линейного пятипараметрового уравнения для характеристики влияния растворителя на скорость радикальных процессов.

Л и т е р а т у р а

1. Г.А.Корпель, В.А.Палм, in "Advances in Linear Free Energy Relationships", Plenum Press, London 1972, p.265.
2. С.Г.Энтелис, Р.П.Тигер. Кинетика реакций в жидкой фазе, М.1975, изд. "Химия".
3. Н.С.Цветков, В.Я.Жуковский, Р.Г.Макитра, Я.Н.Пирог, Реакц.способн.органич.соед. 15, 68 (1978).
4. R.E.Pincosk, J.Am.Chem.Soc. 86, 1820 (1964); 87, 1274 (1965).
5. П.П.Левин, И.В.Худяков, И.А.Хардина, Л.Н.Рыгалов, Изв. АН СССР, сер.хим., 1977, 11, 2605.
6. N.B.Chapman, M.R.J.Dack, D.J.Newman, J.Shorter, R.Wilkinson, J.Chem.Soc. 1974, Perkin Trans. II, 962.
7. Ch.Reichardt, K.Bimroth. Lösungsmittel und empirische Parameter zur Charakterisierung ihrer Polarität, in "Fortschritte der Chem.Forschung", 11, N^o1, 556 (1968).
8. Р.Г.Макитра, Л.И.Иваньк, В.Л.Мизюк, Изв.вуз.СССР, Химия и хим.технология, 18, 326 (1975).
9. А.А.Туровский, Р.В.Кучер, Ж.физ.хим. 47, 9 (1973).
10. И.А.Коппель, А.И.Пав, Реакц.способн.орг.соед. 11, 139 (1974)